
SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LXII.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXXX.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1843.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band XLV.

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1843.

Giessen, gedruckt bei *C. Lichtenberger.*

Inhaltsanzeige des XLV. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Berichtigungen.

Seite 96 Zeile 2 v. o. lies »*durch* sehr viele« statt sehr viele.
» 297 » 5 v. u. l. »und derselbe für« st. und für.
» 294 » 11 v. u. sind in der proc. Zusammensetzung die Worte Sauerstoff und Bleioxyd versetzt. Es mufs heifsen:

Bleioxyd	22,40
Sauerstoff	19,19.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XLV. Bandes erstes Heft.

Ueber Pyrogallussäure und einige der adstringirenden Substanzen, welche sie liefern;

von Dr. J. *Stenhouse.*

Die gewöhnliche Methode Pyrogallussäure darzustellen, besteht darin, dafs man entweder Gallussäure oder Gerbsäure destillirt. Die Pyrogallussäure erhält man theils als krystallinisches Sublimat, theils in der brenzlichen Flüssigkeit gelöst, welche in die Vorlage übergeht. Die so bereitete Säure ist selten frei von empyreumatischem Oel, von dem es nur durch wiederholte Destillationen gereinigt werden kann, wodurch viel Säure verloren geht. Ich habe statt diesem Wege der Darstellung den folgenden eingeschlagen, der mir vortheilhaft zu seyn scheint, wenn man gröfsere Quantitäten sich verschaffen will.

Man behandelt fein gepulverte Galläpfel nach und nach mit kaltem Wasser, bis sie erschöpft sind. Die Auszüge verdampft man und trocknet sie stark ein, bis alle hygrometrische Feuchtigkeit entfernt ist. Man hat alsdann eine schwammige, zerfliefsliche Masse, die im Geschmack und Farbe dem Catechu sehr ähnlich ist. Statt dieses trockene Extract in einer Retorte zu destilliren, erhitzt man es viel besser in dem von Mohr *) zur

*) Diese Annal. Bd. XXIX. S. 178.

Sublimation der Benzoësäure vorgeschlagenen Apparat. Er besteht aus einem 3—4 Zoll tiefen, 18—24 Zoll weiten, gufseisernen Topf, in welchem das etwas zerriebene Extract ohngefähr einen halben Zoll hoch ausgebreitet wird. Die Oeffnung des Topfs wird mit Filtrirpapier genau bedeckt, das man rundherum festklebt und alsdann ein 12—18 Zoll hoher Papierhut aufgesetzt, den man mittelst einer Schnur an dem äufsern Rande des Topfes befestigt. Zur Erleichterung der Sublimation durchsticht man die innere Decke von Filtrirpapier wiederholt mit einer Nadel.

Den Apparat erhitzt man nun vorsichtig 10—12 Stunden lang auf einem Sand-, besser aber Metallbad, indem man die Temperatur so nahe als möglich bei 400° F. (184° C.) hält, obschon sie gegen Ende der Sublimation um wenige Grade steigen kann.

Die Krystalle der Pyrogallussäure gehen durch das Filtrirpapier, welches das sie immer begleitende brenzliche Oel aufnimmt. Bei sorgfältiger Regulirung des Feuers fallen die Krystalle ganz weifs aus; wenn sie, was bisweilen eintritt, schwach gefärbt sind, so werden sie durch eine zweite Sublimation leicht gereinigt.

Diese Methode bietet den Vortheil dar, dafs man mit einem Pfund Extract oder mehr auf einmal arbeiten kann. Bei einem Versuche gaben 1380 Grm. getrockneten Extracts 69 Grm. vollkommen reine, und 74 Grm. etwas gefärbte Krystalle, im Ganzen also 143 Grm. = 10,3 pCt.

Da nun die Galläpfel mehr als ihr halbes Gewicht in Wasser löslicher Materie enthalten, so ist die Quantität Pyrogallussäure, welche man daraus nach diesem Verfahren erhalten kann, sehr beträchtlich. Bei einem früheren Versuche, wo die Sublimation nicht so sorgfältig geleitet wurde, erhielt ich indessen nur die Hälfte der obigen Quantität.

Ich gebe in dem folgenden einige der Haupteigenschaf-

ten der Pyrogallussäure an: Sie hat einen sehr bitteren, dem des Salicins ähnlichen Geschmack; im reinen Zustande röthet sie Lakmuspapier nicht, wenn sie aber in einer zu hohen Temperatur sublimirt wurde, so ist sie von ein wenig einer flüchtigen Säure begleitet, welche eine Röthung des Lakmuspapiers veranlaſst. Mit Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul liefert sie eine tief indigblaue Farbe, ohne Niederschlag. Enthält das Oxydulsalz etwas Oxyd, so geht die Farbe bald in dunkelgrün über; bei reinem Salz bleibt die rein blaue Farbe sehr lange. Mit schwefelsaurem Eisenoxyd entsteht eine gelblichrothe, mit Eisenchlorid eine viel lebhafter rothe Farbe, aber kein Niederschlag. Tröpfelt man Pyrogallussäure in Kalkmilch, so erscheint eine schön purpurrothe Farbe, die indessen bald in dunkelbraun übergeht. Mit Aetzbaryt färbt sie sich dunkelbraun und bald schwarz. Die Reactionen auf Eisensalze und Kalkmilch sind die besten Prüfungsmittel auf Pyrogallussäure und es kann dadurch die Gegenwart einer sehr geringen Menge derselben ausgemittelt werden. Sie ist sehr leichtlöslich in Wasser; die wässrige Auflösung wird, der Luft ausgesetzt, bald schwarz. Sie ist ferner leichtlöslich in Alkohol, obschon nicht in dem Grade, als in Wasser. Der Geschmack der alkoholischen Lösung hat einige Aehnlichkeit mit Laudanum. Von verdünnter Schwefelsäure wird die Pyrogallussäure zuerst geröthet, alsdann geschwärzt. Jod ist ohne Wirkung, trocknes Chlor färbt die Krystalle der Säure schön roth, dann schwarz. Leitet man Chlorgas durch eine Auflösung von Pyrogallussäure, so entsteht eine hyacinthrothe Farbe, indem viel Salzsäure entweicht; es entsteht indessen kein Niederschlag; beim freiwilligen Verdampfen erhält man keine Krystalle, sondern eine röthliche gummiartige Masse.

Pyrogallussäure reducirt die Oxyde von Gold, Silber und Platin zu Metall und fällt sie vollkommen aus ihren Auflösungen. [illegible] um zu sehen, ob die [illegible] erhaltene Pyrogallussäure rein

sey, trocknete ich sie bei 100° und analysirte sie auf dem gewöhnlichen Weg.

0,312 gaben 0,65 Kohlensäure und 0,1345 Wasser.

Diefs entspricht:

		berechnet.		gefunden.
8 At. Kohlenstoff	611,480	— 57,61	—	57,60
8 „ Wasserstoff	49,918	— 4,70	—	4,78
4 „ Sauerstoff	400,000	— 37,69	—	37,62
	1061,398	— 100,00	—	100,00.

Dieser Versuch stimmt demnach nahe mit den berechneten Zahlen überein.

Ich versuchte nun das Hydrat der Pyrogallussäure darzustellen durch Auflösen sehr reiner Krystalle in sehr wenig Wasser und Verdampfen der Lösung im leeren Raum über Schwefelsäure. Sie gab weifse seidenglänzende Nadeln.

I. 0,3265 Grm. davon, im leeren Raum getrocknet, gaben 0,68 Kohlensäure und 0,138 Wasser.

II. 0,2873 bei 100° getrocknet, gaben 0,600 Kohlensäure und 0,124 Wasser.

Diefs entspricht:

	I.		II.		berechnet.
Kohlenstoff	57,58	—	57,83	—	57,61
Wasserstoff	4,97	—	4,79	—	4,70
Sauerstoff	37,45	—	37,38	—	37,69
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Die Pyrogallussäure bildet demnach kein Hydrat.

Pyrogallussaures Bleioxyd. — Um das Atomgewicht der Pyrogallussäure auszumitteln, bereitete ich das Bleisalz durch Zusatz einer Auflösung der Säure zu einem Ueberschufs von neutralem essigsaurem Bleioxyd in der Kälte, wo sogleich ein reichlicher weifser, flockiger Niederschlag entsteht. Er wurde wiederholt und rasch bei Abschlufs der Luft gewaschen, zwischen Fil-

Fliefspapier geprefst und im leeren Raume getrocknet. Nach dem Trocknen besafs er noch eine weifse, kaum gelbliche Farbe.

I. 0,7985 im leeren Raume getrocknet, gaben 0,269 Bleioxyd und 0,174 Blei = 57,16 pCt. Oxyd.

II. 0,731 gaben 0,252 Oxyd und 0,153 Metall = 57,02 pCt. Oxyd.

III. 0,6402 gaben 0,1712 Oxyd und 0,1815 Metall = 57,28 pCt. Oxyd.

IV. 0,709, bei 100° getrocknet, gaben 0,252 Oxyd und 0,143 Blei = 57,27 pCt. Oxyd.

0,5685 gaben 0,504 Kohlensäure und 0,117 Wasser.

Diefs entspricht:

		berechnet.	gefunden.
8 At. Kohlenstoff	611,480	24,89	24,51
8 „ Wasserstoff	49,918	2,03	2,28
4 „ Sauerstoff	400,000	16,30	16,03
1 „ Bleioxyd	1394,500	56,78	57,18
	2455,898	100,00	100,00.

Das Mittel aus den Atomgewichtsbestimmungen giebt für die Säure die Zahl 1044, was ziemlich nahe mit der berechneten Zahl 1061 übereinstimmt.

Es ist demnach erwiesen, dafs die Formel der Pyrogallussäure $C_8 H_8 O_4$ ist und nicht $C_8 H_6 O_3$. Die erstere Formel, $C_8 H_8 O_4$, ist von dem verstorbenen R. C. Campbell gefunden worden *); ich weifs indessen nicht, ob die Details seiner Analysen jemals publicirt worden sind.

Setzt man zu einer Auflösung von Pyrogallussäure einen einzigen Tropfen Ammoniak, so wird sie alkalisch und nimmt eine dunkelbraune Farbe an. Beim Verdampfen einer mit einem grofsen Ueberschufs von Ammoniak versetzten Auflösung von Pyrogallussäure im leeren Raum schied sich die Säure in un-

*) Geiger's Pharm. V. Aufl. S. 859.

deutlichen, dunkelbraunen Krystallen aus, die durch Zerreiben indessen heller braun wurden. Sie entwickelten beim Erhitzen mit Kalilauge oder mit Aetzkalk keine Spur von Ammoniak.

I. 0,4620 im leeren Raum getrocknet, gaben 0,9255 Kohlensäure und 0,201 Wasser.

II. 0,3141 geben 0,6314 Kohlensäure und 0,1405 Wasser.

Diefs entspricht:

	I.		II.
Kohlenstoff	55,38	—	55,58
Wasserstoff	4,83	—	4,96
Sauerstoff	39,79	—	39,46
	100,00	—	100,00.

Pyrogallussaures Ammoniak sollte nur 44,44 pCt. Kohlenstoff und 6,34 pCt. Wasserstoff gegeben haben.

Die Substanz zur Analyse II. war aus der zu I. verwendeten dargestellt, und mit einem viel gröfseren Ueberschufs an Ammoniak.

Die Reactionen des vermeintlichen pyrogallussauren Ammoniaks mit Eisensalzen und mit Kalkmilch stimmten genau mit denen der Säure selbst überein.

Es läfst sich hieraus scliefsen, dafs die Pyrogallussäure sich nicht mit Ammoniak verbindet, dafs sie aber, in Berührung damit, etwas Sauerstoff aufnimmt.

Die Auflösungen der Pyrogallussäure werden mit Zusatz von etwas Kali ebenfalls alkalisch und noch dunkler gefärbt, als mit Ammoniak. Die Färbung tritt zuerst an der Oberfläche der Flüssigkeit auf und man sieht deutlich, dafs sie Wirkung der Oxydation ist. Beim Verdampfen im leeren Raume erhielt man eine schwarze, gummige Masse, die keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Nach dem Auflösen der schwarzen Masse und Zusatz von Schwefelsäure entstand deutliches Aufbrausen, wie es scheint von entweichender Kohlensäure; ebenso entwickelten sich reichliche Dämpfe von Essigsäure, die am Geruch leicht erkennbar waren.

Wenn die Auflösung concentrirt ist, so schlägt sich ein wenig einer dunkelbraunen Materie nieder; in einer verdünnten Auflösung tritt diefs nicht ein. Versucht man diesen Niederschlag auf einem Filter zu sammeln und ihn durch Waschen mit etwas kaltem Wasser von Schwefelsäure zu befreien, so löst er sich augenblicklich auf. Mit Natron beobachtet man ein ähnliches Verhalten der Gallussäure.

Es ist demnach klar, dafs die Pyrogallussäure durch Alkalien zersetzt wird, sich aber nicht damit verbindet und dafs ihre sauren Eigenschaften sehr schwach sind. In dieser, so wie noch in anderer Beziehung steht sie der Pyromeconsäure sehr nahe.

Versetzt man essigsaures Kupferoxyd mit Pyrogallussäure, so entsteht ein dunkelbrauner, sich schnell schwärzender Niederschlag, der sehr leicht in Wasser löslich ist, so dafs sich beim Waschen damit der gröfste Theil auflöst. Die zuerst durch das Filter gehende Portion ist farblos, wenn sie aber einige Minuten steht, so wird sie dunkelbraun und setzt langsam einen neuen Niederschlag ab. Die zuerst gebildete Verbindung scheint durch Wasser zersetzbar zu seyn.

Bringt man Pyrogallussäure zu einer Auflösung von saurem chromsaurem Kali, so wird letztere augenblicklich gelblichbraun, dann dunkelbraun, fast undurchsichtig; es entsteht aber kein Niederschlag.

Ueber einige adstringirende, Pyrogallussäure liefernde Materien. Die verschiedenen in dem Pflanzenreiche vorkommenden Arten von Gerbstoff sind eingetheilt worden, in solche, welche mit Eisenoxydsalzen einen schwarzen, und in solche, die damit einen grünen Niederschlag hervorbringen. Man hat indessen Grund zu glauben, dafs einige dieser Varietäten von Gerbstoff, die in ihren Reactionen auf Eisensalze und in ihrem Verhalten überhaupt übereinstimmen, noch keineswegs identische Materien sind. In dieser Hinsicht zeigen die Gerbstoffarten mit den fetten Säuren einige Analogie.

Es ist sehr zu bedauern, dafs es nicht gelingt, reinen Gerbstoff aus irgend einer anderen Materie als aus Galläpfeln darzustellen. Behandelt man Galläpfelpulver nach der Methode von Pelouse mit wasserhaltigem Aether in dem Deplacirungsapparat, so trennt sich die Flüssigkeit beim Stehen in zwei Schichten, deren untere reinen Gerbstoff enthält.

Wenn man aber Eichenrinde, Aeckerdoppen [Valoniae] *), Sumach, Kino, Catechu u. s. w. auf ähnliche Weise mit Aether behandelt, so erhält man nur eine Flüssigkeitsschichte. Das Verfahren von Pelouze ist für diese Materien demnach nicht anwendbar. Diefs ist aber um so unangenehmer, als wegen der aufserordentlichen Leichtigkeit mit welcher der Gerbstoff in Contact mit Feuchtigkeit sich zersetzt, wir kein gutes Verfahren kennen, denselben aus irgend einer der anderen adstringirenden Materien darzustellen; die Untersuchung dieser Stoffe, mit Ausnahme der Galläpfel, läfst in Folge dessen noch viel zu wünschen übrig.

Es ist schon oben erwähnt worden, dafs der Gerbstoff der Galläpfel und die Gallussäure die einzigen Materien sind, von welchen man weifs, dafs sie bei der Destillation Pyrogallussäure liefern — eine Säure, deren Verhalten so characteristisch ist, dafs man sie leicht erkennen kann. Ich vermuthete daher, dafs man diesen Umstand als leichtes Prüfungsmittel für die Gegenwart der Gallussäure benutzen könne, ferner auch um nachzuweisen, ob der in diesen Materien enthaltene Gerbstoff von ähnlicher oder anderer Beschaffenheit als der in den Galläpfeln sey. Von dieser Vermuthung ausgehend unterwarf ich eine Reihe von adstringirenden Materien der Untersuchung, die erste ist der

Sumach.

Dieses Material, das in Grofsbrittannien in ungeheuren

*) Die grofsen Kelche der Quercus Aegilops, die ähnlich den Galläpfeln und Knoppern in der Gerberei verwendet werden.

Quantitäten von Färbern und Gerbern verbraucht wird, besteht aus den kleineren Zweigen von *Rhus coriaria*.

Es wurde eine Quantität Sumach mit heifsem Wasser digerirt, filtrirt und die Flüssigkeit zur Trockene verdampft. Das erhaltene trockene Extract wurde der trockenen Destillation unterworfen.

Die in die Vorlage übergehende Flüssigkeit gab zwar keine Krystalle von Pyrogallussäure, sie enthielt aber offenbar diese Säure, indem sie alle ihre characteristischen Reactionen zeigte. Die Krystallisation der Pyrogallussäure war gehindert durch das brenzliche Oel und andere Unreinigkeiten, die mit übergingen. Es schien demnach nicht unwahrscheinlich, dafs der Sumach Gallussäure enthalte und dafs der darin vorhandene Gerbstoff dem aus Galläpfeln ähnlich sey. Ich untersuchte nun den Sumach auf Gallussäure.

Mehrere Pfunde Sumach wurden nun wiederholt mit Wasser gekocht und filtrirt. Der in der Flüssigkeit vorhandene Gerbstoff wurde durch eine Auflösung von Leim gefällt und abfiltrirt; seine Quantität war sehr beträchtlich. Die klare, zur Extractconsistenz verdampfte Flüssigkeit wurde mit heifsem Alkohol behandelt, der gröfste Theil des Alkohols abdestilirt und der Rückstand auf die Seite gestellt. Als nach mehreren Tagen nichts auskrystallisirt war, wurde die alkoholische Auflösung im Wasserbade zur Trockene verdampft und in einem verschliefsbaren Gefäfse mit Aether behandelt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers zeigten sich reichliche, gefärbte Krystalle, die nach dem Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren, farblos wurden und ganz den Seidenglanz, sowie das Verhalten der Gallussäure zeigten. Beim Destilliren lieferten sie viel Pyrogallussäure. Sie wurden bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

I. 0,2932 gaben 0,5315 Kohlensäure u. 0,0963 Wasser.

II. 0,2824 „ 0,508 „ u. 0,0956 „

Diefs entspricht:

	I.		II.		berechnet.
7 At. Kohlenstoff	50,12	—	49,73	—	49,89
6 „ Wasserstoff	3,64	—	3,76	—	3,49
5 „ Sauerstoff	46,24	—	46,51	—	46,62
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Diese Resultate stimmen sehr nahe mit der theoretischen Zusammensetzung des Gallussäurehydrats überein.

Um das Atomgewicht der Säure zu bestimmen, wurde das basische Bleisalz dargestellt durch Zusatz einer Lösung der vom Sumach erhaltenen Säure zu einem Ueberschufs von siedendem essigsauren Bleioxyd. Es schlug sich als ein gelbes, kaum krystallinisches Pulver nieder und wurde gleichfalls bei 100° getrocknet.

I. 0,803 gaben 0,456 Oxyd und 0,142 metallisches Blei = 75,84 pCt. Bleioxyd.

II. 0,6972 gaben 0,332 Oxyd und 0,186 metallisches Blei = 76,35 pCt. Bleioxyd.

Da nun das zweibasische gallussaure Bleioxyd, $C_7 H_3 O_5$ + 2 PbO, 76,69 pCt. Bleioxyd enthält, so bleibt kein Zweifel, dafs es das analysirte Salz war und dafs mithin die Gallussäure in bedeutender Menge fertig gebildet im Sumach enthalten ist.

Ich begann mit dem Gerbstoff zu untersuchen.

Um den Gerbstoff des Sumachs frei von Gallussäure zu erhalten, macerirte ich eine bedeutende Quantität Sumach mit sehr wenig kaltem Wasser, filtrirte die Flüssigkeit ab und schlug den darin enthaltenen Gerbstoff nieder, indem ich zur Lösung nach und nach ungefähr das halbe Volum Schwefelsäure in kleinen Mengen setzte. Der ziemlich bedeutende Niederschlag hatte eine bräunlich-gelbe Farbe.

Er wurde auf Leinen gesammelt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und stark zusammengeprefst, um ihn so viel wie möglich von Schwefelsäure zu befreien. Er wurde dann getrocknet und destilirt, wobei er eben so reichlich Krystalle von

Pyrogallussäure gab, als eine gleiche Quantität Galläpfelgerbstoff gegeben haben würde. Die Destillationsprodukte des Gerbstoffs dieser beiden verschiedenen Quellen sind mithin dieselben.

Um zu sehen, ob diese Analogie sich noch weiter erstrecke, versuchte ich, ob es möglich sey, den Sumachgerbstoff durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Gallussäure überzuführen, wie es mit dem Galläpfelgerbstoff geschieht. Ein zweiter Theil des durch Schwefelsäure gefällten Sumachgerbstoffs, gereinigt wie der vorhin erwähnte, wurde zu dem Ende eine Stunde lang mit einer Mischung von 2 Theilen Wasser und einem Theile Schwefelsäure gekocht. Die heifsfiltrirte Flüssigkeit setzte beim Erkalten eine reichliche Menge von harten, dunkelbraunen Krystallen ab, die auf einem Filter gesammelt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen, dann geprefst und getrocknet wurden. Sie wurden wiederholt in wenig Wasser gelöst und so lange mit Thierkohle behandelt, bis sie vollkommen farblos waren. Bei der Analyse gaben:

I. 0,279 Säure 0,505 CO_2 und 0,0945 H_2O.

II. 0,3145 „ 0,5675 CO_2 und 0,105 H_2O.

Diefs entspricht:

	I.		II.		berechnet.
7 At. Kohlenstoff	50,04	—	49,78	—	49,89
6 „ Wasserstoff	3,76	—	3,73	—	3,49
8 „ Sauerstoff	46,20	—	46,49	—	46,62
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Diese Resultate stimmen wiederum mit der Zusammensetzung des Gallussäurehydrats überein.

Auf die schon beschriebene Weise wurde auch mit einem andern Theil der Säure das zweibasische Bleisalz dargestellt.

I. 0,690 Salz gaben 0,153 Oxyd und 0,3448 Blei = 76,18 pCt. Oxyd.

II. 0,7415 Salz gaben 0,1745 Oxyd und 0,3635 Blei = 76,34 pCt. Oxyd.

Demnach bleibt kein Zweifel, dafs die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf den Sumachgerbstoff erhaltene Säure dieselbe Gallussäure ist, welche im gleichen Falle der Gallusgerbstoff liefert.

Ein anderer Theil des mit Schwefelsäure gefällten Sumachgerbstoffs, der durch Auswaschen und Pressen so viel wie möglich von anhängender Säure befreit war, wurde befeuchtet und dann in einem offenen Gefäfse länger als fünf Wochen bei einer Temperatur von 21° C. (70° F.) stehen gelassen; durch Behandeln mit Alkohol und Aether, wie oben beschrieben, erhielt ich leicht Krystalle von Gallussäure.

Der Sumach scheint demnach den Galläpfeln näher zu stehen, als irgend eine der anderen adstringirenden Substanzen. Diese Thatsache ist den Türkischrothfärbern hinlänglich bekannt, die schon lange den Sumach als Ersatzmittel für Galläpfel mit Erfolg anwenden. Wie zu erwarten steht, ist die Menge des anzuwendenden Sumachs gröfser, da die Quantität von Gallus- und Gerbsäure in demselben verhältnifsmäfsig viel geringer ist.

Das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf den Gerbstoff, sowohl des Sumachs, als der Galläpfel, ändert sich mit der Concentration der angewandten Säure. Will man nur Gallussäure erhalten, so bedient man sich am besten der sieben- bis achtfach verdünnten Säure, digerirt damit ungefähr einen Tag lang, indem man von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser durch neues ersetzt, und concentrirt zuletzt die Flüssigkeit bei einer sehr mäfsigen Wärme. Fast der ganze angewandte Gerbstoff ist dann in Gallussäure verwandelt, die sich in schwach gefärbten und mithin leicht zu reinigenden Krystallen absetzt. Gebraucht man hingegen eine concentrirtere Säure, so haben die Krystalle eine sehr dunkle Farbe, und das wiederholte Reinigen derselben mittelst Thierkohle ist stets mit Mühe und Verlust verbunden. Aufserdem führt concentrirte Säure ungefähr nur die Hälfte des Gerbstoffs in Gallussäure über; die andere Hälfte wird in eine

sehr dunkelgefärbte, pulvrige Substanz, von entschieden sauren Eigenschaften, verwandelt, die im Aeufsern dem Humus ähnelt.

Einwirkung von Salzsäure auf Gerbstoff. — Salzsäure führt den Gerbstoff ebenso in Gallussäure über, wie es die Schwefelsäure thut. Ist die Salzsäure genügend verdünnt und findet die Digestion bei mäfsiger Hitze statt, so wird der Gerbstoff fast ganz zu schwach gefärbter Gallussäure aufgelöst und nur sehr wenig von der schwarzen unlöslichen Masse gebildet. Wird aber im Gegentheil eine nur dreifach verdünnte Säure angewandt und das Kochen eine Stunde lang fortgesetzt, so wird ungefähr die Hälfte in stark dunkelgefärbte Gallussäure übergeführt, während der Rest sich in die schon erwähnte schwarze unlösliche Masse verwandelt.

Um nachzuweisen, dafs die durch Salzsäure erhaltene Säure Gallussäure sey, wurde sie gereinigt und der Analyse unterworfen; sie besafs alle Reactionen der gewöhnlichen Gallussäure.

I. 0,2721 Grm. gaben 0,487 CO_2 und 0,0865 H_2O.

II. 0,2902 Grm. gaben 0,5255 CO_2 und 0,091 H_2O.

Diefs entspricht:

	I.		II.		berechnet
7 At. Kohlenstoff	49,49	—	49,87	—	49,89
6 „ Wasserstoff	3,53	—	3,48	—	3,49
5 „ Sauerstoff	46,98	—	46,65	—	46,62
	100,00	—	100,00	—	100,00

Um das Atomgewicht zu bestimmen, wurde das basische Bleisalz in der früher erwähnten Weise dargestellt.

I. 0,756 Salz gaben 0,245 Oxyd und 0,307 Blei = 75,05 pCt. Oxyd.

II. 0,771 Salz gaben 0,312 Oxyd und 0,247 Blei = 75,07 pCt. Oxyd.

Der berechnete Gehalt an Oxyd im basischen Salz ist 75,80 pCt.

Hieraus folgt, dafs die Säure unbezweifelt Gallussäure war.

Der Gerbstoff wird aus seinen Lösungen durch Salzsäure vollständiger gefällt, als durch Schwefelsäure; es ist gleichgültig, welche von beiden Säuren man zur Darstellung von Gallussäure anwendet. Der einzige Vortheil, den die Anwendung der Salzsäure gewährt, beruht darauf, dafs beim Abdampfen beider Säuren im Wasserbade, bis fast zur Trockne, der gröfsere Theil der Salzsäure leicht fortgetrieben werden kann.

Salpetersäure schlägt den Gerbstoff nicht aus seinen Lösungen nieder, verwandelt ihn aber fast augenblicklich, unter Bildung von Stickoxydgas, in sehr reine Oxalsäure.

Die durch Einwirkung von Schwefel- oder Salzsäure auf Gerbstoff neben der Gallussäure entstehende, schon erwähnte, Substanz hat die Farbe des Rufses und ist fast geschmacklos. Sie ist unlöslich in kaltem, und schwach löslich in siedendem Wasser; auf befeuchtetes Lackmuspapier gelegt, röthet sie dieses stark; mit kaltem oder heifsem Alkohol giebt sie leicht eine sehr satte Lösung, die durch Wasser gefällt wird. Ebenso löslich ist sie in allen Alkalien, und zersetzt, durch Temperaturerhöhung unterstützt, die kohlensauren Salze derselben.

Mit Ammoniak gesättigt und durch Digestion neutralisirt, giebt sie mit Silber-, Kupfer-, Eisen-, Blei-, Baryt- und Kalksalzen entweder dunkelbraune oder olivenfarbene Niederschläge. Ihre alkalischen Lösungen sind dunkelbraun und sie werden daraus durch Säuren vollständig wiedergeschlagen. Die Substanz scheint dieselben Eigenschaften zu haben, gleichviel, ob sie vermittelst Salzsäure oder vermittelst Schwefelsäure dargestellt wurde; es ist höchst wahrscheinlich, dafs sie sehr ähnlich, wenn nicht identisch sind. Sollte sich diefs als wahr erweisen, so schlage ich in Betracht ihrer entschieden sauren Eigenschaften, den Namen *Melangerbsäure* für sie vor. Sie wird nur durch Einwirkung einer der beiden Säuren auf Gerbstoff hervorgebracht, denn bei mehrstündigem Kochen von Gallussäure mit

concentrirter Salzsäure gelang es mir nicht, auch nur eine Spur derselben darzustellen. Ich erwähne noch, dafs ich gegenwärtig mit ihrer Untersuchung beschäftigt bin.

Valonia.

Die nächste der untersuchten adstringirenden Substanzen war die Valonia. Sie ist die Eichel von *Quercus aegilops* und wird zum Gebrauch für Gerber in bedeutenden Quantitäten aus der Levante eingeführt. Das getrocknete Extract der Valonia, bereitet wie das vom Sumach, gab bei der trockenen Destillation kein Zeichen von Pyrogallussäure.

Auf Gallussäure wurde die Valonia geprüft durch Fällen einer concentrirten Lösung mittelst Leim, Verdampfen der klaren Flüssigkeit zu einem Extracte und Kochen mit Alkohol. Der Alkohol wurde destillirt und der Rückstand mit Aether behandelt, genau wie beim Sumach. Es wurde eine kleine Menge von Krystallen erhalten. Sie zeigten mit Eisensalzen und andern Reagentien die Eigenschaften der Gallussäure, und gaben beim Destilliren Krystalle von Pyrogallussäure.

Ich habe alle Ursacke, diese Krystalle für Gallussäure zu halten, obgleich mir die geringe Menge keine weitere Analyse erlaubte. Man kann daher in der Valonia Gallussäure annehmen, deren Menge jedoch so unbedeutend ist, dafs sie kaum den dreifsigsten Theil der Gallussäure des Sumachs beträgt.

Die concentrirtesten Lösungen von Valonia geben mit Schwefelsäure nur einen spärlichen Niederschlag, und man mufs, um auf diese Weise Gerbstoff zu erhalten, bedeutende Quantitäten von Valonia anwenden. Der Niederschlag hat eine hellgelbe Farbe. Beim Destilliren gab er eine voluminöse Kohle und fast keinen empyreumatischen Producte; die in der Vorlage gesammelte Flüssigkeit war fast farblos und zeigte keine Spur von Pyrogallussäure. Der Valoniagerbstoff scheint demnach wesentlich verschieden vom Galläpfelgerbstoff.

Eichenborke.

Das Extract der Eichenrinde, getrocknet und destillirt, giebt keine Spur von Pyrogallussäure. Ich versuchte Gallussäure zu erhalten durch Behandeln einer Eichenrinde-Abkochung auf die schon beschriebene Art. Obgleich ich mit bedeutenden Mengen (6—8 ℔) arbeitete, so gelang es mir doch nach mehren Versuchen nicht, Krystalle von Gallussäure zu erhalten. Daher vermuthe ich, dafs in der Eichenrinde, wenn sie überhaupt Gallussäure enthält, diese nur in äufserst geringer Menge darin vorkommt. Der Eichenrindengerbstoff, niedergeschagen durch Schwefelsäure, hat eine rothbraune Farbe; der Destillation unterworfen zeigt er keine Pyrogallussäure. Beim Kochen des Gerbstoffs mit verdünnter Schwefelsäure, wurde er dunkler gefärbt und fast unlöslich, sowohl in kaltem, wie warmen Wasser, etwas löslicher, jedoch nur unbedeutend, in alkalischen Flüssigkeiten. Bei Zusatz einer Säure fielen einige röthliche Flocken nieder. Alkohol löste etwas davon auf und nahm eine hellrothe Farbe an. — Demnach scheint der Eichengerbstoff von dem Galläpfelgerbstoff verschieden zu seyn.

Dividivi.

Die von Einigen Divi-Divi, von Andern Liby-Diby genannte adstringirende Substanz wird in den letzten Jahren von Carthagena in bedeutender Menge in England eingeführt. Sie ist die Schale einer hülsenfruchtartigen Staude, die 20—30 Fufs hoch wird. Nach Prof. Balfour ist der botanische Name *Caesalpinia Coriaria*. Man findet sie in Südamerika und Dr. Mac Fadyen führt sie in seiner Flora von Jamaika an, als auf jener Insel vorkommend. Die Schalen dieser Staude, welche die Divi-Divi des Handels bilden, sind von dunkelbrauner Farbe, fast 3 Zoll lang und ½ Zoll breit. Sie sind aufgerollt, als ob sie stark getrocknet wären und enthalten wenige, etwas flache Samen. Der Geschmack der Divi-Divi ist im höchsten Grade adstringi-

rend und bitter; das adstringirende Princip ist jedoch nur in der äufseren Rinde der Schale enthalten; die innere Hülle, welche den Samen umschliefst, ist fast geschmacklos. Oefter haben die Schalen kleine Löcher, augenscheinlich das Werk von Insecten.

Die wässrige Lösung von Divi-Divi giebt mit Leim einen reichlichen Niederschlag.

Wird zur Trockne abgedampftes Extract von Divi-Divi destillirt, so enthält die in der Vorlage sich ansammelnde Flüssigkeit, obgleich sie keine Krystalle von Pyrogallussäure giebt, doch diese Substanz, da sie ihre characteristischen Reactionen zeigt.

Wurde Divi-Divi auf die schon beschriebene Weise auf Gallussäure untersucht, so gelang es mir leicht, eine beträchtliche Menge röthlich gefärbter Krystalle zu erhalten, die durch Behandeln mit Thierkohle ganz weifs wurden. Sie zeigten die gewöhnlichen Reactionen der Gallussäure und gaben bei der Destillation Pyrogallussäure.

Bei 100° getrocknet und dann analysirt, gaben:

I. 0,3034 Grm. Säure 0,550 CO_2 und 0,1018 H_2O.

II. 0,3052 „ „ 0,5505 CO_2 „ 0,1011 H_2O.

Diefs entspricht:

	I.		II.		berechnet.
7 At. Kohlenstoff	50,12	—	49,87	—	49,89
6 „ Wasserstoff	3,72	—	3,71	—	3,39
5 „ Sauerstoff	46,16	—	46,42	—	46,62
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Um das Atomgewicht zu bestimmen, stellte ich das zweibasische Bleisalz dar.

I. 0,706 Salz gaben 0,3325 Blei und 0,1862 Oxyd = 76,25 pCt. Oxyd.

II. 0,887 Salz gaben 0,515 Blei und 0,218 Oxyd = 76,58 pCt. Oxyd.

Das zweibasische gallussaure Bleioxyd 76,69 pCt. Oxyd

enthält, so unterliegt es keinem Zweifel, dafs das analysirte Salz daraus bestand, und dafs mithin die Gallussäure in beträchtlicher Menge fertig gebildet in der Divi-Divi enthalten sey.

Schwefelsäure giebt, selbst in sehr concentrirten Divi-Divi-Lösungen einen spärlichen dunkelbraunen Niederschlag, der getrocknet und destillirt, keine Spur von Pyrogallussäure gab und eine voluminöse Kohle hinterliefs.

Der Divi-Divi-Gerbstoff scheint mithin wesentlich verschieden von dem der Galläpfel. Herr Harvey theilt mir mit, dafs einige Zitzdrucker vor mehreren Jahren versucht haben, Divi-Divi anstatt Galläpfel anzuwenden, dafs aber die grofse Menge Schleim, welche sie enthält, dieser Anwendung störend entgegentrat. Ziemlich ausgedehnt ist jetzt ihre Anwendung in der Gerberei, da die darin enthaltene Quantität von Gerbstoff beträchtlich und die Gegenwart von Schleim bei diesm Procefse nicht hinderlich ist.

Kino.

Die von mir untersuchte Art von Kino war die afrikanische Sorte. Ich war nicht im Stande, Gallussäure darin zu entdecken. Schwefelsäure fällte den Kinogerbstoff als einen voluminösen, dunkelrothen Niederschlag, der bei der Destillation kaum eine Spur von flüchtigen Producten und Pyrogallussäure gab. Salpetersäure verwandelte den Kino vollständig in Oxalsäure.

Catechu.

Die hellgefärbte kubische Sorte des Catechu wurde von mir angewandt. Catechu enthält durchaus keine Gallussäure, aber Catechin und eine Art Gerbstoff, der mit Eisensalzen olivenfarbene Niederschläge giebt. Schwefelsäure schlägt diesen Gerbstoff mit braungelber Farbe nieder; mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird er dunkelbraun, ähnlich dem Eichenrindengerbstoff. Kaltes, wie kochendes Wasser lösen ihn nicht, selbst stark alkalische Flüssigkeiten lösen nur einen kleinen Theil. Er ist eben-

falls unlöslich in Alkohol und Aether. Destillirt gab der Gerbstoff weder Kennzeichen auf Pyrogallussäure, noch auf Pyrocatechin.

Catechin, welches den in kaltem Wasser unlöslichen Theil des Catechu ausmacht, gab destillirt das Pyrocatechin Zwenger's in beträchtlicher Menge. So weit ich letzteres untersuchte, schien es die Eigenschaften zu besitzen, die der genannte Chemiker angiebt.

Schliefslich erwähne ich noch, dafs diefs der erste einer Reihe von Aufsätzen über adstringirende Substanzen ist.

Ueber die Zusammensetzung des Salicins, sowie über die Beziehungen zwischen der Salicyl-, Phenyl- und Indigreihe;

von *Charles Gerhardt* *).

Salicin. — Da das Atomgewicht des Kohlenstoffs von Dumas und Stafs so bedeutend modificirt wurde, so schien es mir nothwendig, die Analyse des Salicins wieder aufzunehmen, indem ich die Verbrennung durch Sauerstoffgas vollendete.

I. 0,222 Salicin gaben 0,450 Kohlensäure und 0,130 Wasser.
II. 0,505 „ „ 1,023 „ „ 0,297 „

Diefs entspricht in 100 Th.:

	I.		II.
Kohlenstoff	55,28	—	55,24
Wasserstoff	6,50	—	6,53
Sauerstoff	38,22	—	28,23
	100,00	—	100,00.

*) Aus den vom Verf. mitgetheilten „Recherches sur la classification chimique des substances organiques."

Die Quotienten dieser durch ihre Atomgewichte getheilten Zahlen sind:

		At.	in 100 Th.:
Kohlenstoff	1474	42	55,3
Wasserstoff	1040	56	6,2
Sauerstoff	382	22	38,5

Diese Analysen stimmen demnach vollkommen mit der von Piria für das Salicin vorgeschlagenen Formel; ich habe vergeblich versucht, ihr eine andere einfachere, der Zusammensetzung des Salicylwasserstoffs näher stehende zu substituiren. Die Formel C_{42} H_{56} O_{22} entspricht indessen einem Hydrat des Salicylwasserstoffs 3 C_{14} H_{12} O_4 + 10 aq.

Ich glaube indessen nicht, dafs dieses die Constitution des Salicins ist, obschon dieses bei der trockenen Destillation Wasser und Salicylwasserstoff liefert, dessen Gegenwart in dem Destillat sich mittelst eines Eisenoxydsalzes leicht nachweisen läfst; man behält beide Producte nur zu Anfang der Reaction, in derselben Zeit, wo der Rückstand sich mehr und mehr bräunt; wenn man die Zersetzung weiter treibt, so compliciren sich die Producte und es hinterbleibt viel Kohle.

Erhitzt man Salicin in einem Oelbad auf 260°, so geht Wasser über, eine ölartige Materie (Salicylwasserstoff), die mit Kali zu einer gelben Masse erstarrt und Eisenoxydsalze schwärzt, so wie einige saure nach Caramel riechende Dämpfe. In der Retorte bleibt ein gelber, in Wasser unlöslicher Rückstand.

Der Salicylwasserstoff ist offenbar ein Product der Oxydation eines Theils der Elemente des Salicins und bei der Destillation des letzteren geht die Oxydation auf Kosten seines eigenen Sauerstoffs vor sich.

Die Einwirkung von schmelzendem Kali auf das Salicin, so wie die zahlreichen Beobachtungen von Piria zeigen, dafs diese Materie so zu sagen aus zwei verschiedenen Theilen besteht, in der Art, dafs es bei allen, auch noch so wenig energischen

Zersetzungen immer Producte liefert, die zwei verschiedenen Reihen angehören. Erinnern wir uns, dafs die Chromsäure das Salicin einerseits in Salicylwasserstoff, andererseits in Ameisensäure und Kohlensäure zersetzt; Schwefelsäure erzeugt Saliretin und Traubenzucker; ich werde endlich darthun, dafs es durch schmelzendes Kali in Salicylsäure, Oxalsäure und Kohlensäure zerlegt wird. Die Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure erhält man direct durch Oxydation des Zuckers; das Saliretin gehört, wie ich später zeigen werde, der nämlichen Reihe an, wie der Salicylwasserstoff.

Das Salicin läfst sich in dieser Hinsicht mit dem Amygdalin vergleichen (C_{40} H_{54} N_{22} O_2), dessen ebenso complexes Atom sich unter dem Einflufs kräftiger Agentien in mehrere Producte spaltet, die drei verschiedenen Reihen angehören, nämlich in Zucker, in Benzoylwasserstoff und in Blausäure.

Salicylsäure. — Diese von Piria und Löwig mit Salicylwasserstoff und später von Delalande mit Coumarin dargestellte Säure scheint sich öfters bei Zersetzungen organischer Materien zu erzeugen.

Man erhält sie auch direct durch Behandlung des Salicins mit schmelzendem Kali und dieses Verfahren ist jedem anderen vorzuziehen, wenn man grofse Quantitäten Salicylsäure darstellen will. Man schmilzt das Kali in einer Silberschale und bringt das Salicin, wenn die Masse flüssig ist, in kleinen Portionen und unter Umrühren hinzu. Die Masse bräunt sich und entwickelt unter Aufblähen viel Wasserstoffgas; die Reaction dauert bisweilen fort, ohne dafs man nöthig hat, weiter zu erhitzen; man mufs sich selbst hüten, das Feuer zu stark zu machen, so dafs sich brenzliche Dämpfe entwickeln.

In jedem Fall mufs man aber so lange erwärmen, bis die Wasserstoffentwickelung vollkommen aufgehört hat. Ein anderer wichtiger Umstand ist noch der, dafs das Kali im Verhältnifs zum Salicin immer im Ueberschufs vorhanden seyn mufs, da man

sonst nur wenig Salicylsäure und an ihrer Stelle Salicylwasserstoff, so wie eine braune harzartige Materie erhält, die sich kaum in Salicylsäure umwandeln läfst, wenn sie einmal mittelst einer Mineralsäure von dem Kali abgeschieden ist. Bei Beobachtung aller dieser Vorsichtsmafsregeln wird die anfangs braune Masse zuletzt gelblich, fast farblos. Man löst in Wasser auf und übersättigt mit Salzsäure, indem man das Gefäfs kalt erhält, die Salicylsäure schlägt sich alsdann als krystallinisches Magma nieder, das durch eine neue Krystallisation aus kochendem Wasser vollkommen farblos wird.

Wenn man, nachdem alle Salicylsäure sich aus dem Gemenge abgesetzt hat, die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und ein Kalksalz zusetzt, so bildet sich ein weifser Niederschlag, der alle Eigenschaften des oxalsauren Kalks besitzt. Seine Quantität schien mir indessen sehr gering und in keinem Verhältnifs stehend mit der gebildeten Salicylsäure.

Das Kali entwickelt auch, im Moment wo es mit Salzsäure gesättigt wird, eine gewisse Quantität Kohlensäure, von der ich indessen nicht weifs, ob ihre Bildung zufällig ist, oder ob sie immer die der Salicylsäure begleitet.

Concentrirte Kalilauge lieferte, selbst beim Kochen des Gemenges, keine Salicylsäure.

Zwei Analysen der zu verschiedenen Zeiten bereiteten Säure gaben mir:

I. 0,255 gaben 0,528 Kohlensäure.
II. 0,308 „ 0,688 „ und 0,124 Wasser.

Diefs entspricht:

	I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	61,27	—	60,91	—	14	—	60,9
Wasserstoff	4,58	—	4,47	—	12	—	4,3
Sauerstoff	34,25	—	34,62	—	6	—	34,8
	100,00	—	100,00				100,0.

Diese Analysen stimmen vollkommen mit denen Piria's von der Säure aus Salicylwasserstoff überein.

Die Bildung der Salicylsäure läfst sich auf zweierlei Art erklären, je nachdem man die gleichzeitige Erzeugung von Oxalsäure und Kohlensäure für wesentlich hält oder nicht.

Nach der ersteren Hypothese hätte man:

$$\underbrace{3\ C_{14}\ H_{12}\ O_4 + 10\ H_2\ O}_{\text{Salicin.}} = 3\ C_{14}\ H_{12}\ O_6 + 6\ H_2 + 4\ H_2\ O.$$

Diese Erklärung ist beim ersten Anblick sehr wahrscheinlich, da sie mit der rationellen Formel des Salicins in Einklang steht, wenn man dieses als ein Hydrat des Salicylwasserstoffs betrachtet; es würden sich aus dem Salicin 4 At. Wasser ausscheiden, der Sauerstoff des übrigen Wassers diente zur Oxydation des Salicylwasserstoffs. Ich mufs indessen gestehen, dafs diese Erklärung, so einfach als sie ist, von dem Umstand keine Rechenschaft giebt, dafs man *vor* der Wasserstoffentwickelung keinen Salicylwasserstoff in dem Gemenge entdeckt; Eisensalze sind so empfindliche Reagentien auf letzteren, dafs man damit die geringsten Spuren entdecken kann.

Die nachstehende Gleichung, worin die Bildung der Kohlensäure und Kleesäure als wesentlich betrachtet wird, ist nicht so einfach:

$$\underbrace{C_{42}\ H_{36}\ O_{22}}_{\text{Salicin.}} + 18\ H_2\ O = 2\ C_{14}\ H_{12}\ O_6 + 3\ C_4\ H_4\ O_8\ ^{*)} + C_2\ O_4 + 28\ H_2.$$

1 Aeq. Salicin gäbe folglich, unter dem Einflufs des Kalihydrats 2 Aeq. Salicylsäure, 3 Aeq. Oxalsäure, 2 Aeq. Kohlensäure und 56 At. freien Wasserstoff.

Welches auch der wahre Vorgang seyn mag, so ist doch gewifs, dafs ein Theil des Wasserstoffs des Salicins selbst eli-

*) Ich nehme das Aeq. der Oxalsäure schon seit längerer Zeit doppelt so grofs an, als diefs allgemein geschieht.

mirt wird: man sieht hieraus, dafs, nach der einen oder anderen Erklärung, die sauren Produkte in Summe nur H_{36} enthalten, während das Salicin H_{58} enthält.

Es wäre übrigens von Interesse, die Zersetzungsproducte der Salicylsäure und des Salicylwasserstoffs selbst zu untersuchen, um zu sehen, ob diese Körper nicht Zucker oder eine daraus abgeleitete Verbindung lieferten.

Salpetersaures Eisenoxyd ist ein ausgezeichnetes Reagens zur Unterscheidung der Salicylsäure von anderen organischen Säuren. Sie verhält sich dagegen wie Salicylwasserstoff; ein Tropfen salpetersaures Eisenoxyd, mit einem Krystall von Salicylsäure in Berührung, färbt ihn unmittelbar schwarz wie Dinte; wenn die Salicylsäure in Auflösung ist, so bedarf man kaum einer Spur des Eisensalzes, um der Flüssigkeit eine bläulichrothe Farbe zu ertheilen.

Trockene Destillation des salicylsauren Ammoniaks. Unterwirft man neutrales salicylsaures Ammoniak der Einwirkung der Wärme, so wird das Salz unter Ammoniakverlust zuerst sauer, es bläht sich alsdann auf und liefert eine ölartige, ätzende Flüssigkeit und ein Sublimat von kohlensaurem Ammoniak.

Die ölartige Flüssigkeit hat die nämliche Zusammensetzung und die nämlichen Eigenschaften wie das Phenylhydrat von Laurent.

Die nachstehende Gleichung drückt diese Zersetzung aus:

$$C_{14}\ H_{12}\ O_6,\ N_2\ H_6 = C_2\ O_4,\ N_2\ H_6,\ C_{12}\ H_{12}\ O_2.$$

Ich hatte gehofft, bei dieser Zersetzung Anthranilsäure oder wenigstens Anilin zu erhalten, analog der Bildung der Oxaminsäure; letztere entsteht indessen aus dem *sauren* Ammoniaksalz einer mehrbasischen Säure *); während die Anthranilsäure nur aus dem neutralen salicylsauren Ammoniak entstehen kann, wel-

*) Nach der vorhergehenden Note ist die Oxalsäure nämlich für Hrn. Gerhardt eine mehrbasische Säure. D. Red.

ches selbst eine einbasische Säure enthält. Wir haben dagegen gesehen, dafs das neutrale salicylsaure Ammoniak in Ammoniak und in saures Salz zerfällt; ich bin selbst der Meinung, dafs nur die vielbasischen Säuren saure Amide liefern. Als ich die bei der Destillation von salicylsaurem Ammoniak erhaltene Flüssigkeit mit Salzsäure sättigte und alsdann Kali zusetzte, bemerkte ich einen eigenthümlichen Geruch, der einige Analogie mit dem des Anilins haben konnte, aber der gröfste Theil der ölartigen Materie löste sich nicht in Salzsäure, was mit Anilin nicht der Fall seyn konnte.

Phenol. — Wenn man ein Gemenge von Salicylsäure mit Glaspulver oder Kalk destillirt, so geht ein fast farbloses Oel über, welches erstarrt, wenn das Gemenge vollkommen trocken war und die Temperatur der Luft nicht zu hoch ist. Dieses Product riecht nach Kreosot, ist sehr ätzend und besitzt mit einem Wort alle Eigenschaften des von Laurent aus dem Steinkohlengasöl erhaltenen *Phenylhydrats* *). Man erhält es auch bei rascher Destillation der Salicylsäure, besonders wenn diese nicht ganz rein ist; die meisten salicylsauren Salze geben endlich dieses Product unter Einflufs einer höheren Temperatur.

Aetzbaryt wirkt zu heftig auf die Salicylsäure ein, als dafs man ihn mit Vortheil anwenden könnte; die Masse fängt Feuer bei einem gewissen Zeitpunkt und fast alles Phenol geht alsdann in Rauch auf.

Man erhält es auch durch Destillation des Salicins mit Kalihydrat: bei der Darstellung der Salicylsäure nach dem angegebenen Verfahren, wenn man das Gemenge zu stark erhitzt, entwickelt sich der Geruch des Phenols. Das von Stenhouse **)

*) Der Runge'schen Karbolsäure. D. Red.

**) Stenhouse sagt (Philos. mag. Vol. 19. p. 40.): Das Oel hat einen sehr scharfen Geschmack und einen brenzlichen, dem des Kreosots etwas ähnlichen Geruch. Seine Zusammensetzung ist der des Kreosots ähnlich (C. 75,59 — 76,12 — 75,45. H. 7,72 — 7,41 — 7,27.)

durch Destillation des Salicins mit der Hälfte seines Gewichts Aetzkalk erhaltene *Saliçone* ist offenbar derselbe Körper, gemengt mit etwas Salicylwasserstoff.

Die Analyse von 2 Proben von verschiedener Bereitung gab:

I. 0,311 krystallisirtes Phenol gaben 0,870 Kohlensäure und 0,182 Wasser.

II. 0,460 gaben 1,278 Kohlensäure und 0,276 Wasser *).

Diefs entspricht:

	I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	76,3	—	75,77	—	12	—	76,5
Wasserstoff	6,5	—	6,67	—	12	—	6,4
Sauerstoff	17,2	—	17,56	—	2	—	17,1
	100,0	—	100,00	—			100,0.

Dieser Körper ist schwer zu trocknen; im feuchten Zustande ist er immer ölartig, bringt man ein Stück geschmolzenes Chlorcalcium hinein, so erstarrt er oft augenblicklich.

Laurent hat die Eigenschaften dieses Körpers so gut beschrieben, dafs ich nichts hinzuzufügen habe, mit der Ausnahme, dafs die Chromsäure ein gutes Erkennungsmittel dafür ist. Bringt man ihn mit dieser Säure in Berührung, so färbt er sich sogleich schwarz; wie diefs z. B. mit dem Anilin von Fritzsche der Fall ist. Von rauchender Salpetersäure wird er lebhaft zersetzt, indem sich Picrinsalpetersäure [C_{12} (H_6, 3 N_2 O_4) O_2] bildet.

Die Bildung des Phenols aus der Salicylsäure ist der des Anisols aus der Anisinsäure, so wie der des Benzens, Cumens, Cinnamens aus der Benzoësäure u. s. w. analog.

Nitrosalicylsäure. — Giefst man rauchende Salpetersäure auf krystallisirte Salicylsäure, so verwandelt sich letztere unter äufserst heftiger Reaction in eine gelbröthliche, harzartige Masse.

*) Eine Portion flüssiges (feuchtes) Phenol gab von 0,311 — 0,845 CO_2 und 0,194 H_2O, was mit der Analyse von Stenhouse und Etling übereinstimmt.

Sie wird zuerst mit kaltem Wasser gewaschen, zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure und dann in kochendem Wasser aufgelöst, woraus sie sich beim Erkalten in gelblichen Nadeln absetzt. Diese Nadeln sind reine *Indigotinsäure.*

0,408 gaben 0,678 Kohlensäure und 0,104 Wasser.

Die von Dumas für die Indigotinsäure (Anilsäure) gegebene Formel ist: $C_{14}\ H_{10}\ N_2\ O_{10}$.

	berechnet.		gefunden.
Kohlenstoff	45,90	—	45,32
Wasserstoff	2,73	—	2,83.

Die Uebereinstimmung ist hinreichend. Die Zersetzung ist folgende: $C_{14}\ H_{12}\ O_6 + N_2\ H_2\ O_6 = C_{14}\ H_{10}\ (N_2\ O_4)\ O_6 + H_4\ O_2$. Die nach diesem Verfahren bereitete Säure hat alle von Buff beschriebenen Eigenschaften; sie giebt mit Eisenoxydsalzen eine blutrothe Farbe und entwickelt salpetrigsaure Dämpfe, wenn man sie mit einem Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure erhitzt. Ihre Auflösung färbt die Epidermis gelb und kann nicht filtrirt werden, ohne das Filtrum zu färben.

Diese Säure scheint sich auch in den ersten Momenten der Reaction von verdünnter Salpetersäure auf Salicin zu bilden; wenn man Salicin mit Salpetersäure, die mit dem 10fachen Gewicht Wasser verdünnt ist, ein bis zweimal aufwallen läfst, so färbt sie sich gelb, unter Entwickelung von rothen Dämpfen und dem Geruch nach Salicylwasserstoff; mit Eisenoxydsalzen färbt sie sich alsdann schwarz wie Dinte. In der Ruhe setzt sich Salicylwasserstoff ab, dessen Menge noch zunimmt, wenn man die Flüssigkeit unterhalb der Siedhitze gelinde verdampft. Erhitzt man aber das Ganze von Neuem zum Sieden, so hellt sich die Flüssigkeit auf und es setzen sich nach einiger Zeit Nadeln ab, die Eisenoxydsalze roth färben. Bei noch längerer Einwirkung der Salpetersäure entsteht endlich Picrinsäure.

Das beste Verfahren zur Darstellung der Indigotinsäure ist ohne Zweifel die Zersetzung der Salicylsäure durch rauchende

Salpetersäure. Man verschafft sich zuerst mittelst Salicin und schmelzendem Kalihydrat die erstere; sie wird, zur Entfernung des Chlorkaliums etwas gewaschen, getrocknet und geradezu mit rauchender Salpetersäure behandelt, indem man das Gefäfs in kaltes Wasser stellt. Nach jedem Zusatz von Salpetersäure rührt man die Masse mit einem Stabe um, bis neue Portionen von Säure nicht mehr einwirken. Die geringe Menge salpetriger Säure, die sich hierbei entwickelt, rührt von der rauchenden Säure, aber nicht von einer Zersetzung der Salpetersäure selbst her.

Die Indigotinsäure entsteht wahrscheinlich auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anthranilsäure; als ich wenigstens letztere gelinde mit gewöhnlicher Salpetersäure erhitzte, entwickelten sich keine salpetrigsauren Dämpfe und das Gemenge setzte in der Ruhe blättrige, in Wasser leicht lösliche Krystalle ab, die ich für indigotinsaures Ammoniak halte. Sie färbten Eisenoxydsalze blutroth, fällten nicht Kalkwasser und entwickelten Ammoniak auf Zusatz von Kali. Die Reaction liefse sich auf folgende Art ausdrücken:

$$C_{14}\,H_{14}\,N_2\,O_4 + N_2\,H_2\,O_6 = C_{14}\,H_{10}\,(N_2\,O_4)\,O_6 + N_2\,H_6.$$

Bromsalicylsäure. — Das Brom zersetzt die krystallisirte Salicylsäure, ähnlich wie die rauchende Salpetersäure. Es erzeugt sich eine harzartige Masse, die in kochendem Wasser aufgelöst, ein weifses, krystallinisches Pulver absetzt, das in Alkohol leicht löslich ist und daraus in grofsen Krystallen anschiefst. Die Analyse gab:

0,428 gaben 0,615 Kohlensäure und 0,090 Wasser; also in 100 Th.:

Kohlenstoff	39,2
Wasserstoff	2,3.

Die Formel $C_{14}\,(H_{10}\,Br_2)\,O_6$ erfordert 39,3 Kohlenstoff und 2,2 Wasserstoff.

Die Bromsalicylsäure *) verhält sich zur Salicylsäure wie das Salicylbromür zum Salicylwasserstoff; Silbersalze schlagen daraus das Brom nicht nieder. Sie bildet sich nach folgender Gleichung:

$$C_{14}\ H_{12}\ O_6 + Br_4 = C_{14}\ (H_{10}\ Br_2)\ O_6 + H_2\ Br_2.$$

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs das Chlor sich geradeso verhält.

Die Bromsalicylsäure ist weniger löslich in Wasser als die Salicylsäure.

Saliretin. — Ich erwähne dieses Product nur, weil ich seine Umwandlung in Phenol durch trockene Destillation beobachtet habe. Das Saliretin liefert in der That dieses Oel, neben Wasser und einem Rückstand von Kohle.

Wenn man es mit kochender Salpetersäure behandelt, so entsteht zuerst ein gelbes Harz, unter Entwicklung von rothen Dämpfen und endlich löst es sich vollständig auf. Die Auflösung färbt sich mit Kali, aber nicht mit Eisenoxydulsalzen; sie scheint Picrinsäure zu enthalten.

Zusammensetzung des Baldrianöls. — Valerian- und Camphorreihe;

von *Demselben*.

Das ätherische Oel des Baldrians wurde von Ettling **) und Kraus ***) analysirt. Der erstere schreibt ihm die Zusam-

---

*) Sie ist nicht zu verwechseln mit dem Salicylbromür, das von Löwig Bromsalicylsäure genannt wurde. (Traité de chim. org. T. I. p. 299.)

**) Annal. de Pharm. Bd. IX. S. 40.

***) Chem. der org. Verb. von Löwig Bd. II. S. 45.

mensetzung des Terpentinöls zu, der andere betrachtet es als das Oxyd eines mit diesem Oele isomeren Kohlenwasserstoffs, von der Formel $C_{20} H_{48} + O$.

Es reicht hin den Siedpunct des Baldrianöls zu untersuchen, um sich zu überzeugen, dafs es nicht aus einer einzigen Materie besteht, denn es fängt bei 160° an zu sieden und erhitzt sich nach und nach bis 200° und darüber, ohne sich merklich zu verändern. Es theilt übrigens diese Eigenschaft mit den meisten ätherischen Oelen, die bekanntlich Gemenge von wenigstens zwei besonderen Materien sind.

In der Abhandlung über die ätherischen Oele *) habe ich gemeinschaftlich mit Cahours ein Verfahren beschrieben, nach welchem es uns gelungen ist, in mehreren ätherischen Oelen und unter anderen im Baldrianöl, die Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Oels und eines Kohlenwasserstoffs nachzuweisen.

Diese Zusammensetzung scheint mit irgend einem Gesetz der Pflanzenphysiologie in Beziehung zu stehen, denn man hat sie, mit wenigen Ausnahmen, in den meisten untersuchten ätherischen Oelen beobachtet.

Das rohe Baldrianöl enthält, aufser diesen beiden Körpern, noch drei andere, nicht wesentliche, deren Menge je nach dem Alter des Oels und der Aufbewahrungsart variirt. Im frischen und rectificirten Zustande ist es neutral, klar, und nicht von unangenehmem Geruch; bei Luftzutritt verharzt es sich und wird stinkend, in Folge der sich nach und nach bildenden Baldriansäure. Altes Oel ist immer sauer und dick; sehr oft findet man darin eine camphorartige Materie, deren Bildung, wie ich sogleich zeigen werde, von der Einwirkung der Feuchtigkeit auf den Kohlenwasserstoffbestandtheil abhängt. Daher rühren auch die bedeutenden Variationen in dem Siedpunkt des Oels.

Wenn man die Produkte der Destillation des Baldrianöls

*) Diese Annal. Bd. XXXVIII. S. 69.

fractionirt und die ersten Portionen der Einwirkung des schmelzenden Kalis in einer tubulirten Retorte unterwirft, so geht ein vollkommen farbloses Oel über, dessen Geruch an den des Terpentinöls erinnert; er ist nur angenehmer. Dieses Oel ist der, weiter unten unter dem Namen Borneën (bornéène) beschriebene Kohlenwasserstoff.

Gleichzeitig entwickelt sich Wasserstoffgas und das Kali hält das sauerstoffhaltige Oel zurück, nachdem es in Baldriansäure übergegangen ist. Bei dieser Operation bedecken sich oft die Wände der Retorte mit einem farblosen und krystallinischen Sublimat, von camphorartigem Geruch; dieses Product erhält man indessen nicht immer, denn es rührt von einer rein secundären Zersetzung des Kohlenwasserstoffs her.

Um das sauerstoffhaltige Oel ganz rein zu erhalten, mufs man die letzten Producte der Destillation des Baldrianöls einige Zeit auf 200° erhitzen und sie alsdann in Eis abkühlen. Wenn sie frei von Kohlenwasserstoff sind, so erstarren sie nun zu einer Masse. Zwei oder drei Rectificationen reichten mir immer zu ihrer Reinigung hin.

Die Baldriansäure und die camphorartige Materie werden gewöhnlich mit den ersten Portionen fortgerissen, so dafs man nicht nöthig hat, das Product mit kohlensaurem Natron zu waschen; man mufs nur rasch oder wenn man will in einem Strom von Kohlensäure destilliren, weil man sonst immer einen harzartigen Rückstand erhält.

Valerol, — Mit diesem Namen bezeichne ich den in dem Baldrianöl enthaltenen sauerstoffhaltigen Körper.

Er ist bei gewöhnlicher Temperatur meistens flüssig; einmal unter Null erkältet, bildet er farblose Prismen, die über 20° wieder flüssig werden und es bleiben, bis man sie von neuem erkältet. Es scheint, dafs das Valerol eine moleculare, aber keine chemische Veränderung erfährt, denn die Krystalle wer-

den, bevor sie schmelzen, matt und undurchsichtig, ohne ihre Zusammensetzung oder ihr Verhalten zu ändern.

Das reine Valerol ist neutral und riecht nicht nach Baldrian, aber schwach heuartig. An der Luft säuert es sich nach und nach und nimmt alsdann den unangenehmen, die Baldriansäure characterisirenden Geruch an; gleichzeitig verdickt und verharzt es sich theilweise. Es ist leichter als Wasser und wenig löslich darin, dagegen leichtlöslich in Aether, Alkohol und ätherischen Oelen.

Seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten nach steht es in der nämlichen Reihe wie das Kartoffelfuselöl und der Baldrianaldehyd (Valeraldehyde); es liefert auch, wie diese beiden letzteren, mittelst Kali Baldriansäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Valeröl mit blutrother Farbe auf; auf Zusatz von Wasser scheidet sich nicht alles Oel ab, sondern es bleibt ein Theil aufgelöst und mit den Elementen der Schwefelsäure verbunden. Sättigt man die wässrige Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd, so erhält man, neben schwefelsaurem Bleioxyd, ein lösliches Bleisalz, das beim Abdampfen gummiartig wird. Das *valerolschwefelsaure* Bleioxyd hat den süssen und zugleich adstringirenden Geschmack des Metalls; es wird durch Schwefelsäure gefällt und hat alle Eigenschaften eines ätherschwefelsauren Salzes.

Das Valeröl absorbirt viel Ammoniakgas, es scheint aber damit keine krystallisirte Verbindung einzugehen.

Mit überschüssigem Brom behandelt wird das Valeröl dunkel bräunlichgrün und dick pechartig. Von concentrirter Salpetersäure wird es in der Kälte fast nicht zersetzt; bei gelindem Erwärmen bildet sich indessen ein gelbes Harz, das leichter ist als Wasser; gleichzeitig entweichen salpetrigsaure Dämpfe.

Das Valerol ist isomer mit *Fremy's* Metaceton und mit dem Mesityloxyd von *Kane*.

I. 0,600 gaben 1,610 Kohlensäure und 0,567 Wasser.
II. 0,306 „ 0,825 „ „ 0,289 „
III. 0,455 „ 1,228 „ „ 0,421 „
IV. 0,305 zweimal rectificirtes gaben 0,286 Wasser.
K. 0,334 krystallisirtes Valerol gaben 0,900 Kohlensäure und 0,301 Wasser.
VI. 0,335 gaben 0,906 Kohlensäure und 0,308 Wasser.
VII. 0,321 „ 0,868 „ „ 0,296 „

Diefs entspricht in 100 Th.:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff . . .	73,18	73,52	73,60	„	73,47	73,75	73,73 *)
Wasserstoff . . .	10,49	10,49	10,30	10,41	10,21	10,21	10,20
Sauerstoff . . .	16,33	15,99	16,10	„	16,32	16,04	16,07.

Die Formel $C_{12}\ H_{20}\ O_2$ verlangt:

12 At. Kohlenstoff . . .	900,0	—	73,17
20 „ Wasserstoff . . .	125,0	—	10,21
2 „ Sauerstoff . . .	200,0	—	16,33
	1225,0	—	100,00.

Kalilauge zersetzt das Valerol selbst in der Siedhitze nicht, mit schmelzendem Kali geht die Einwirkung dagegen sehr rasch; jeder darauf fallende Tropfen Valerol wird fest, unter gleichzeitiger Entwickelung von Wasserstoffgas.

Das gebildete Kalisalz ist ein Gemenge von baldriansaurem und kohlensaurem Kali; Mineralsäuren scheiden daraus an dem Geruch leicht zu erkennende Dämpfe von Baldriansäure ab.

Ich zersetzte eine gewisse Menge des so erhaltenen Kalisalzes mittelst concentrirter Schwefelsäure und sammelte die Dämpfe in einer Ammoniak enthaltenden Vorlage an; die Wände des Gefäfses bedeckten sich mit in Wasser sehr leichtlöslichen Nadeln. Die Auflösung wurde zur Verjagung des überschüssi-

*) Der geringe Kohlenstoffüberschufs bei einigen dieser Analysen rührt ohne Zweifel von beigemengtem Kohlenwasserstoff her.

gen Ammoniaks einige Tage an die Luft gestellt und alsdann mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Es entstand ein am Licht schnell schwarz werdender Niederschlag von baldriansaurem Silberoxyd. Er wurde in siedendem Wasser wieder aufgelöst, wo er sich beim Erkalten in sehr kleinen, weifsen Nadeln wieder absetzte.

0,232 dieses Silbersalzes gaben 0,121 Silber = 52,15 pCt. Die Formel des baldriansauren Silberoxyds, $C_{10}\ H_{18}\ O_4\ Ag$, verlangt 51,8 pCt.

Die Umwandlung des Valerols in Baldriansäure läfst sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:

$$C_{12}\ H_{20}\ O_2 + 6\ H_2\ O = C_2\ O_4 + C_{10}\ H_{20}\ O_4 + 6\ H_2.$$

Es ist wahrscheinlich, dafs das Valerol zur Baldriansäure in derselben Beziehung steht, wie der Mesitaldehyd zur Essigsäure; es ist nämlich:

Mesitaldehyd	$C_6\ H_8\ O_2$.
Essigaldehyd	$C_4\ H_8\ O_2$.
Essigsäure	$C_4\ H_8\ O_4$.
Valerol	$C_{12}\ H_{20}\ O_2$.
Valeraldehyd	$C_{10}\ H_{20}\ O_2$.
Baldriansäure	$C_{10}\ H_{20}\ O_4$.

Bornéén. — Als ich vor einiger Zeit *) angab, dafs der Kohlenwasserstoff des Baldrianöls sich an der Luft direct oxydire und als das Radikal des Camphors der Laurineen betrachtet werden könne, war ich durch zu dieser Zeit noch zu unvollkommene Untersuchungen zu diesem Irrthum verleitet. Dieser Kohlenwasserstoff hält gewöhnlich sehr wechselnde Quantitäten einer campborartigen Materie in Auflösung, die sich an den Wänden der Flaschen absetzt, wenn die oberen Schichten verdampfen. In zwei bis dreimal rectificirten Proben kann man die Gegen-

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. I. p. 62. III. Ser. und diese Annal. Bd. XXXVIII. S. 69.

wart dieses Camphors noch nachweisen, oft in sehr geringer Menge, wenn man einen Tropfen auf einem Uhrglase sich selbst überläfst. Es bleibt alsdann ein krystallinischer Rückstand, dessen Bildung ich anfangs der Einwirkung der Luft zuschrieb. Durch oft wiederholte Rectificationen kann man indessen, wenn man nur die ersten Producte auffängt, den Kohlenwasserstoff des Baldrianöls ganz frei von Camphor darstellen; durch schmelzendes Kali entfernt man, wie schon erwähnt, alles Valerol.

Die so erhaltene Materie ist leichter als Wasser, ganz farblos, ohne Rückstand flüchtig; sie riecht ähnlich wie Terpentinöl, nur angenehmer. Ihr Siedpunkt ist constant bei 160°.

Das Bornéèn absorbirt salzsaures Gas, unter Bildung einer krystallisirten Verbindung; mit überschüssigem Brom wird es dickflüssiger und gelb, unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure.

Von schmelzendem Kali wird es nicht zersetzt; wenn man es aber einige Zeit mit Kalilauge in Berührung läfst und alsdann das Gemenge destillirt, so erhält man eine camphorartige Materie, die nämliche, die sich bisweilen fertig gebildet im Oel vorfindet. Es gelang mir bisweilen, auf diese Art die ganze Flüssigkeit in Camphor zu verwandeln, bisweilen war die Umwandlung weniger vollkommen. Die Anwendung von Alkohol bei dieser Bereitung begünstigt die Reaction sehr; ich setze davon dem Gemenge so viel zu, dafs das ätherische Oel aufgelöst wird und lasse einige Tage stehen: giefst man alsdann Wasser hinzu, so scheiden sich Flocken von Camphor ab.

Die so erhaltene camphorartige Materie hat alle Eigenschaften des kürzlich von Pelouze*) untersuchten Borneocamphors.

Gewöhnliche Salpetersäure wirkt erst beim Erhitzen auf das Borneen ein; rauchende Säure zersetzt es heftig, jedoch nicht so augenblicklich als Terpentinöl. Das Gemenge entwickelt viel

*) Compt. rend. 1840. II. Sem. p. 365. u. diese Annal. Bd. XL. S. 326.

salpetrigsaure Dämpfe und wird gelb; neutralisirt man es alsdann mit kohlensaurem Natron, so wird es braun und riecht nach dem Camphor der Laurineen; durch Destillation kann man eine ansehnliche Portion des letzteren daraus gewinnen. Mit vollkommen reinem Borneen konnte ich ihn indessen nicht erhalten und da, nach Pelouze, der Borneocamphor durch Salpetersäure in den Campohr der Laurineen übergeführt wird, so ist es klar, dafs die Oxydation nicht direct ist, wie ich nach meinen früheren Versuchen voraussetzte; es würde diefs übrigens das erste Beispiel der reinen, einfachen Oxydation eines Kohlenwasserstoffs seyn. Pelouze sagt zwar, dafs der flüssige Borneocamphor, C_{20} H_{32}, in einem schlecht verschlossenen Gefäfse sich selbst überlassen, rasch sich oxydire und in C_{20} H_{32} O_4 überginge; er erwähnt aber auch zugleich, dafs er zu wenig Borneoöl gehabt habe, um dieses Verhalten genauer zu untersuchen.

Wenn ich mich nicht täusche, so hat Pelouze, wie ich, den festen, in dem flüssigen aufgelösten, oder daraus unter Mitwirkung von Feuchtigkeit entstandenen, Camphor für ein Product der Oxydation durch die Luft gehalten; ich habe allen Grund zu vermuthen, dafs dieses Oxydationsproduct nur fester, noch etwas feuchter Borneocamphor war, der sich an den Wänden des Gefäfses, in Folge der Verdampfung des flüssigen Antheils abgesetzt hatte.

Eine Portion Borneen, die vollkommen trocken und camphorfrei war, wurde 15 Tage lang über Quecksilber mit Sauerstoff in Berührung gebracht; es war nach dieser Zeit nicht die geringste Camphorbildung wahrzunehmen.

I. 0,500 Borneen gaben 0,529 Wasser und 1,580 Kohlensäure.

II. 0,400 gaben 1,272 Kohlensäure und 0,425 Wasser.

Nach diesen beiden Analysen könnte man annehmen, dafs das Borneen Sauerstoff enthalte, denn sie geben in 100 Th.:

	I.		II.
Kohlenstoff	86,18	—	86,95
Wasserstoff	11,75	—	11,80
Sauerstoff	2,07	—	1,25.

Ich fand später, dafs dieser Sauerstoffgehalt von einer gewissen Menge aufgelöst gebliebenen Borneols herrührte. Zwei andere, sorgfältig rectificirte Proben gaben folgende Resultate:

I. 0,314 gaben 1,014 Kohlensäure und 0,336 Wasser.
II. 0,304 „ 0,982 „ „ 0,324 „

Diefs entspricht folgender Formel:

		berechnet.		gefunden.	
				I.	II.
20 At. Kohlenstoff . . .	1500,0	88,23		88,06	88,09
32 „ Wasserstoff . . .	200,0	11,77		11,88	11,84
	1700,0	100,00		99,94	99,93.

Die gefundene Dampfdichte 4,60 stimmt mit der berechneten, 4,66, vollkommen überein.

Martius und Ricker*) beschrieben 1839 ein Camphoröl, das, so wie der später von Pelouze untersuchte Camphor, von *Dryobalanops Camphora* abstammte.

Bei aufmerksamer Durchsicht ihrer Arbeit findet man, dafs sie ganz die nämlichen Substanzen in Händen hatten, wie der letztere Chemiker. Sie analysirten den in dem Oele abgeschiedenen festen Antheil nicht, weil sie ihn für den gewöhnlichen Camphor der Laurineen hielten, und beschränkten sich darauf, die Analyse des flüssigen Antheils auszuführen, den sie als ein eigenthümliches Oxyd betrachten, von der Formel $C_{20}\ H_{32}\ O$.

Die von diesen Chemikern mitgetheilten Analysen stimmen nicht unter sich überein, denn die erstere gab 1 pCt. Kohlenstoff mehr als die zweite**). Diese Differenz ist zu grofs, als dafs

---

*) Diese Annal. Bd. XXVII. S. 68.

**) Die Formel $C_{20}\ H_{32}\ O$ erfordert 83,3 C.; 11,1 H. — Die Analyse gab 82,6 — 81,6 — 80,1 C. und 11,4 — 11,3 und 11,4 H.

sie einer unvollkommenen Verbrennung zugeschrieben werden könnte, denn die ätherischen Oele verbrennen im Allgemeinen sehr leicht. Der gefundene Sauerstoffgehalt rührt ohne Zweifel daher, dafs das flüssige Oel eine gewisse Quantität festen Camphor enthielt, wie diefs in meinen ersten Analysen des Borneens der Fall war. Zieht man in der ersten Analyse Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältnifs ab, wie sie mit der Differenz (dem Sauerstoff) Camphor bilden, so bleiben Kohlenstoff und Wasserstoff genau in dem Verhältnifs zurück, wie im flüssigen Borneocamphor *).

Das Camphoröl von Martius und Ricker ist demnach nur ein Gemenge des festen Camphors mit flüssigem Borneocamphor; das ganze Verhalten dieses Products, wie es diese Chemiker angeben, stimmt aufserdem mit dieser Ansicht überein.

Borneol. — Die Bezeichnung *Camphor* ist für so viele in dem chemischen Verhalten oft sehr abweichende Körper gebraucht worden, dafs ich es für nöthig hielt, dem festen Borneocamphor einen besonderen Namen zu geben. Die Endung *ol* pafst aufserdem sehr gut für die sauerstoffhaltigen, flüssigen oder festen ätherischen Oele; ich habe davon schon früher für die sauerstoffhaltigen Bestandtheile des Römisch-Kümmelöls und des Baldrianöls Gebrauch gemacht.

Das Borneol entsteht, wie oben erwähnt, aus dem Borneen

---

*) Nimmt man die erste Analyse von Martius und Ricker als Grundlage an, so hat man:

Kohlenstoff	82,6
Wasserstoff	11,4
Sauerstoff	6,0

Nach der Formel $C_{20} H_{18} O_2$ verbinden sich 200 O mit 225 H und mit 1500 C; folglich 6,0 O mit 6,7 H und mit 45,0 C. Zieht man letztere Zahlen von dem Resultat der Analyse ab, so bleibt 4,7 H und 37,6 C, d. h. 11,3 H und 88,7 C in 100 Th., also nahezu die Zusammensetzung des flüssigen Borneocamphors, $C_{20} H_{32}$.

durch Aufnahme der Elemente des Wassers nach folgender Gleichung:

$$C_{20}\ H_{32}\ H_4\ O_2 = C_{20}\ H_{36}\ O_2.$$

Pelouze hat beobachtet, dafs das Borneol seinerseits bei Behandlung, mit wasserfreier Phosphorsäure 2 At. Wasser abgiebt, um wieder in einen Kohlenwasserstoff überzugehen.

Die directe Aufnahme der Elemente des Wassers durch das Borneen, bei Gegenwart von Feuchtigkeit, beweist nicht, dafs das Borneen ein Hydrat ist, in dem Sinn, den man dieser Bezeichnung beilegt; man weifs aus den Versuchen von Delalande, dafs der Camphor der Laurineen ebenfalls 2 At. Wasser assimiliren kann, um eine eigenthümliche Säure zu bilden, worin nur die Hälfte durch ein Metalloxyd ersetzt werden kann. Man hat selbst Unrecht die direct mittelst salzsaurem Gas und Kohlenwasserstoffen erhaltenen Verbindungen als salzsaure Salze zu betrachten, denn die Salzsäure ist darin ebenso schwer nachzuweisen, wie das Wasser in dem Borneol.

Die Krystalle des Borneols sind vollkommen durchsichtig, zugleich nach gewöhnlichem Camphor und Pfeffer riechend, wie diefs Pelouze schon beschrieben hat. Es ist weniger flüchtig und nicht so leicht schmelzbar als der Camphor der Laurineen, wodurch man ihn leicht von letzterem unterscheiden kann. Ich habe ihn immer im sublimirten Zustande analysirt, nachdem er so gut als möglich zwischen Filtrirpapier geprefst worden war.

I. 0,324 gaben 0,924 Kohlensäure und 0,349 Wasser.

II. 0,304 „ 0,865 „ und 0,321 „

Diefs entspricht:

		berechnet.		gefunden. I.	gefunden. II.
20 At.	Kohlenstoff	1500,0	77,9	77,68	77,59
36 „	Wasserstoff	225,0	11,7	11,99	11,73
2 „	Sauerstoff	200,0	10,4	10,33	10,68
		1925,0	100,0	100,00	100,00.

Die künstliche Umwandlung des Borneens in Borneol unter Mitwirkung des Wassers ist um so merkwürdiger, als nach einigen Autoren der *Dryobalanops Camphora* als junger Baum reinen flüssigen Camphor (Mihnia Capuhr der Eingebornen von Sumatra) und im weiter vorgerückten Alter festen Camphor (Capuhr Barruhs) produciren soll. Man kommt dadurch unwillkührlich auf die Vermuthung, dafs letzterer in dem Lauf der Vegetation durch Wasseraufnahme entsteht.

Der von Winkler in dem Cubebenöl beobachtete und von Aubergier *) analysirte feste Camphor ist wahrscheinlich nichts anderes, als Borneol.

Camphor der Laurineen. — Schon im Jahr 1840 beobachtete Cahours, gemeinschaftlich mit mir, die Entstehung dieses Camphors aus dem Baldrianöl bei Behandlung des letzteren mit rauchender Salpetersäure und Sättigen des Products mit kohlensaurem Natron. Ich habe seitdem bei näherer Untersuchung dieses Vorgangs gefunden, dafs er nicht durch directe Oxydation entsteht, wie wir anfangs glaubten, sondern dafs er immer aus einem Oel entsteht, welches Borneol aufgelöst enthält.

Pelouze hat gefunden, dafs beim Sieden von festem Borneocamphor mit Salpetersäure von mittlerer Stärke sich röthliche Dämpfe entwickelten, während eine ölartige Flüssigkeit auf der Oberfläche der Säure schwimmt. Bringt man Wasser mit diesem Oel in Berührung, so schlagen sich weifse Flocken nieder, die ganz den Geruch des gewöhnlichen Camphors haben. Es ist in der That der nemliche Körper mit allen seinen Eigenschaften. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{20}\,H_{36}\,O_2 + 2\,N_2\,H_2\,O_6 = C_{20}\,H_{32}\,O_2 + 4\,H_2\,O + 2\,N_2\,O_4.$$

---

*) Revue scientifique T. IV. p. 220.

Die Analyse wurde mit Camphor ausgeführt, der mittelst Salpetersäure und Borneol aus Baldrianöl dargestellt war.

0,334 gaben 0,960 Kohlensäure und 0,325 Wasser.

Diefs entspricht:

			berechnet.	gefunden.
20 At.	Kohlenstoff	1500,0	— 78,8	— 78,3
32 „	Wasserstoff	200,0	— 10,6	— 10,8
2 „	Sauerstoff	200,0	— 10,6	— 10,9
		1900,0	— 100,0	— 100,0.

Das Borneol und der Camphor der Laurineen stehen unter sich, wie man sieht, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Bildung in demselben Verhältnifs wie der Alkohol und der Aldehyd.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff;

von *Heinrich Kolbe.*

Das Verhalten beider Körper zu einander war bisher sehr unvollständig bekannt; man nahm an, der Schwefelkohlenstoff erleide durch Chlor, bei Abwesenheit von Wasser, keine Veränderung. Versuche über ihr gegenseitiges Verhalten in höheren Temperaturen waren nicht bekannt. Indessen verdiente dieser Gegenstand eine aufmerksamere Untersuchung, schon darum, weil auf diesem Wege die Bildung eines dem Kohlenoxyd entsprechenden Schwefelkohlenstoffs, einer bis jetzt unbekannten Verbindung, nicht unwahrscheinlich war. Aufgefordert von Herrn Prof. Wöhler habe ich unter seiner Leitung diese Fragen zu beantworten gesucht.

Ich untersuchte zunächst, welche Einwirkung Chlorgas auf das Kohlensulfid bei Glühhitze hat. Ich leitete einen Strom von

vollkommen getrocknetem Chlorgas durch ein Gefäfs, welches Schwefelkohlenstoff enthielt, der also in dem Gase abdunstete. Dieses Gemenge beider Gase wurde von hier aus durch ein, zur Vergröfserung der Oberfläche mit Porcellanstücken gefülltes Porcellanrohr geleitet, und dieses in starke Glühhitze versetzt. An dem andern Ende war es mit einem gut abkühlenden Condensationsapparat versehen. In diesem sammelte sich im Verlaufe der Operation eine gelbrothe, wie Chlorschwefel riechende Flüssigkeit an, deren Quantität viel gröfser war, wie die des angewandten Schwefelkohlenstoffs. Aufserdem war weder die Bildung eines anderen Products, noch die Abscheidung von Kohle in dem Porcellanrohr zu bemerken.

Das so erhaltene Liquidum war, wie die nähere Untersuchung ergab, ein Gemenge von Chlorschwefel und dem neuerlich von Regnault entdeckten *Kohlensuperchlorid* $C\,Cl_4$. Mit Wasser zersetzt es sich nach und nach in Schwefel, schweflige Säure, Salzsäure und Kohlensuperchlorid, welches sich als ein schweres, mit Wasser nicht mischbares, farbloses Liquidum abscheidet. Um dieses letztere daraus zu erhalten, ist es am besten, das rohe Gemenge allmählich, so dafs keine Erhitzung entsteht, mit Kalilauge oder Kalkmilch im Ueberschufs zu vermischen, damit eine Zeit lang unter öfterem Umschütteln stehen zu lassen und endlich der Destillation zu unterwerfen. Das Kohlensuperchlorid geht dann rein über und kann auf diese Weise mit Leichtigkeit in jeder Menge dargestellt werden. Man hat nur darauf zu achten, dafs das Chlorgas vollkommen trocken sey, weil die Gegenwart von Wasser zur Entstehung des von Berzelius und Marcet entdeckten krystallinischen flüchtigen Körpers, den man als eine Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit chlor-unterschwefliger Säure betrachten kann, Veranlassung giebt. Ferner braucht man den Schwefelkohlenstoff nicht zu erwärmen; er dunstet gerade in der Menge ab, die von dem beigemischten Chlorgase zersetzt werden kann. Befördert

man seine Verflüchtigung durch Erwärmen, so entgeht ein Antheil der Zersetzung, und ist nachher nur schwierig und langsam, am besten noch durch Behandeln mit kaustischem Kali, von dem Kohlensuperchlorid zu trennen.

Um über die Natur des letzteren keinen Zweifel zu lassen, wurden sein Siedepunkt, sein specifisches Gewicht und seine Zusammensetzung bestimmt, und mit den Angaben von Regnault übereinstimmend gefunden. Bei der Analyse mit Kupferoxyd wurden nur wenige Milligramme Wasser erhalten.

0,424 Grm. gaben 0,130 Kohlensäure
0,417 „ „ 0,128 „

Beide Zahlen entsprechen 8,4 pCt. Kohlenstoff *).

0,327 Grm. durch glühende Kalkerde zersetzt, und aus dem gebildeten Chlorcalcium das Chlor durch Silber gefällt, gaben 1,216 Chlorsilber = 91,7 pCt. Chlor.

Nach der Formel $C\,Cl_4$ enthält das Kohlensuperchlorid 7,9 pCt. Kohlenstoff und 92,1 pCt. Chlor.

Die Wirkung des Chlors auf das Kohlensulfid in hoher Temperatur besteht also darin, dafs es demselben den ganzen Schwefelgehalt entzieht, und dafs der Kohlenstoff mit einer äquivalenten Menge Chlor in Verbindung tritt.

Anders ist die Wirkung bei gewöhnlicher Temperatur. Schüttet man in eine geräumige Flasche, die mit sorgfältig getrocknetem Chlorgas angefüllt ist, einige Grammen Schwefelkohlenstoff und läfst sie wohlverschlossen Tage oder Wochen lang stehen, gleichviel ob im Dunkeln oder im Sonnenschein, so verschwindet allmählig die Farbe des Chlors, und der Schwefelkohlenstoff verwandelt sich in ein dunkelgelbes Liquidum. Beim Oeffnen der Flasche bemerkt man, dafs ein luftverdünnter Raum entstanden ist.

*) Kohlenstoffatom = 75,854.

Das so gebildete Liquidum ist ein Gemenge von Chlorschwefel und einer neuen, bisher nicht bekannt gewesenen Verbindung von Kohlenstoff, Schwefel und Chlor in solchen Atomverhältnissen, dafs sie als das Chlorkohlenoxyd betrachtet werden kann, worin die Sauerstoffatome durch Schwefel vertreten sind. Durch Behandlung mit Wasser trennt es sich in die Zersetzungsproducte des Chlorschwefels und in die neue Verbindung, die sich als ein ölartiger Körper abscheidet. Durch wiederholte Destillation mit Wasser und etwas Magnesia erhält man sie isolirt und von den gebildeten Säuren befreit. Am vortheilhaftesten erhält man sie, wenn man Schwefelkohlenstoff mit einem Chlorentwicklungsgemisch (Braunstein und Salzsäure) in einem verschlossenen Gefäfse unter häufigem Schütteln mehrere Wochen lang stehen läfst und die Masse dann der Destillation unterwirft.

Derselbe Körper entsteht auch unter gleichzeitiger Bildung von Chlorwasserstoff, wenn man den Dampf von Kohlensuperchlorid mit Schwefelwasserstoff durch ein mäfsig glühendes Glasrohr leitet.

Dieser Körper ist ein gelbes, mit Wasser nicht mischbares Liquidum von einem ganz eigenthümlichen, sehr heftigen, die Augen stark reizenden Geruch. Sein specifisches Gewicht wurde zu 1,46, sein Siedepunkt bei ungefähr 70° gefunden, Zahlen, die jedoch aus dem gleich anzugebenden Grunde nicht ganz genau seyn mögen. Er wird weder durch Wasser, noch durch Säuren, selbst nicht durch rauchende Salpetersäure verändert. Von kaustischer Kalilauge wird er langsam zersetzt unter Bildung von kohlensaurem und von Schwefel-Alkali, und unter Abscheidung von farblosem Kohlensuperchlorid. Sein Verhalten zu trocknem Ammoniakgas und Alkohol soll den Gegenstand einer besonderen Untersuchung ausmachen.

Die zur Analyse angewandten Proben waren durch wiederholte Behandlungen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium vorbereitet.

0,267 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,104 Kohlensäure.

0,289, durch glühenden Kalk zersetzt, gaben 0,665 Chlorsilber.

0,611 gaben, nach der Oxydation des Schwefels, 1,425 schwefelsauren Baryt.

Diese letztere Analyse wurde auf die Weise ausgeführt, dafs die in einer offnen Röhre abgewogene Substanz mit der Röhre in eine Flasche mit concentrirter Kalilauge gesenkt und verschlossen damit mehrere Tage lang digerirt wurde, bis sie sich in farbloses Kohlenchlorid verwandelt hatte, welches dann durch Erwärmen der Flüssigkeit verflüchtigt wurde. Die so erhaltene Lösung von Schwefelkalium wurde durch eingeleitetes Chlorgas oxydirt.

Die obigen Data geben folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	10,72
Chlor	56,76
Schwefel	32,16
	99,64.

Hieraus läfst sich unmittelbar keine Formel berechnen. Zieht man aber den Umstand in Betracht, dafs die Einwirkung des Chlors auf den Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam vor sich geht, und dafs es sehr schwer hält, die letzten Antheile von Schwefelkohlenstoff zu zersetzen, so kann man mit grofser Wahrscheinlichkeit annehmen, dafs das der Analyse unterworfene Product noch eine kleine Beimengung von Schwefelkohlenstoff enthielt. In der That, berechnet man nach dem gefundenen Chlorgehalt die übrigen Elemente nach der, aus der Entstehungs- und Zersetzungsweise dieses Körpers wahrscheinlichen Formel = $C\,S\,Cl_2$, so bekommt man:

Kohlenstoff	9,72
Chlor	56,76
Schwefel	25,79
	92,27.

Werden diese Zahlen von den oben gefundenen subtrahirt, so bleiben 1,0 Kohlenstoff und 6,37 Schwefel, welche Gewichtsverhältnisse sehr nahe die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs ausdrücken. Demnach würde also die der Analyse unterworfene Probe des neuen Körpers noch 7,37 pCt. Schwefelkohlenstoff beigemengt enthalten haben, eine Annahme, die, so wahrscheinlich sie auch ist, noch durch weitere Versuche geprüft werden soll.

Diese Annahme als bestätigt betrachtet, würde also dieser Körper die dem Chlorkohlenoxyd analoge Schwefelverbindung seyn und seine Zusammensetzung durch die Formel $C\,S\,Cl_2$ ausgedrückt werden. Er ist dadurch entstanden, dafs das Chlor dem Kohlensulfid den halben Schwefelgehalt entzogen hat, und dafs an dessen Stelle ein Chloräquivalent getreten ist. Indessen ist es wahrscheinlicher, anzunehmen, dafs die Zersetzung auf dieselbe Art, wie in hoher Temperatur vor sich geht, dafs also der ganze Schwefelgehalt weggenommen wird, aber mit dem Unterschiede bei gewöhnlicher Temperatur, dafs hier das entstehende Kohlenchlorid mit einem Aequivalent unverändert bleibenden Schwefelkohlenstoff in Verbindung tritt. Hiernach würde man zur Bezeichnung der eigentlichen Zusammensetzung dieses Körpers die obige Formel zu verdoppeln haben, und derselbe als eine Verbindung von Kohlensuperchlorid mit Kohlensulfid $= C\,Cl_4 + C\,S_2$ zu betrachten seyn, womit auch die Erklärung seiner Zersetzung durch Alkalien auf eine einfachere Weise übereinstimmt.

Ueber das Xyloidin;

von *C. H. D. Buijs Ballot* *).

Pelouze **) hat einige Versuche über das Xyloidin mitgetheilt, das von Braconnot ***) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärkmehl und Holzfaser erhalten worden war. Pelouze stellte es aus Stärkmehl dar, indem er letzteres mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht innig mengte und sogleich durch Wasser fällte. Es blieb fast nichts in dem Wasser aufgelöst.

Läfst man aber das Xyloidin mit Salpetersäure, ohne Wasser hinzuzusetzen, in einem verschlossenen Gefäfse in Berührung, so ist es nach zwei Tagen, bisweilen schon in einigen Stunden, zersetzt; alles Xyloidin ist verschwunden und an seiner Stelle findet man eine zerfliefsliche Säure, die nach dem Verdampfen weifs, fest und unkrystallisirbar zurückbleibt und dem Gewicht nach viel mehr beträgt, als das angewandte Stärkmehl. Es bildet sich hierbei weder Kohlensäure, noch Oxalsäure.

Pelouze hält das Xyloidin für Stärkmehl, in welchem 1 Aeq. Wasser durch 1 Aeq. Salpetersäure ersetzt ist, C_{12} H_{18} O_9 + N_2 O_5, woraus sich erklärt, warum das Stärkmehl bei seiner Zersetzung durch Salpetersäure an Gewicht zunimmt.

Ueberläfst man das Gemenge von Stärkmehl mit Salpetersäure nicht sich selbst, sondern erhitzt man es zum Sieden und dampft im Wasserbade ab, so erhält man nach Pelouze eine zerfliefsliche, stickstofffreie Säure, die, obwohl in der Zu-

*) Aus den von Herrn Prof. Mulder mitgetheilten »Scheikundige Onderzoekingen, gedaan in het Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool.« Derde Stuk. 1842.

**) Compt. rend. T. VII. p. 713. u. diese Ann. Bd. XXIX. S. 38.

***) Ann. de Chim. et de Phys. T. LII. p. 290. u. diese Ann. Bd. VII. S. 245.

sammensetzung verschieden, einige Aehnlichkeit mit der Zuckersäure hat.

Da die Angaben über das Xyloidin noch sehr unsicher sind und auch keine einzige Analyse mitgetheilt ist, welche die Zusammensetzung desselben oder der daraus entstehenden Säuren feststellt, da ferner dem Xyloidin einige Eigenschaften zugeschrieben sind, die es nicht zu besitzen scheint, so halte ich es nicht für überflüssig, die von mir in dem chemischen Laboratorium in Utrecht darüber gemachten Erfahrungen mitzutheilen.

Zur Vermeidung der unangenehmen sauren Dämpfe hatte ich Stärkmehl in sehr wenig Salpetersäure aufgelöst, in der Voraussetzung, dafs man es vielleicht durch Zusatz von salpetriger Salpetersäure in Xyloidin umwandeln könne, was zu einer sichereren Bereitungsweise geführt hätte. Beim Vermischen mit Wasser entstand aber kein Niederschlag, so dafs demnach auf diese Weise kein Xyloidin gebildet wird.

Das Xyloidin, mit dem die folgenden Analysen ausgeführt sind, ist aus Kartoffelstärke dargestellt worden, die in einem Glasmörser nach und nach mit rauchender Säure vermischt wurde. Diefs mufs schnell geschehen und die Mengung innig werden, weil sonst ein Theil Stärke unzersetzt bleibt, die sich in dem gelben gallertartigen Körper erkennen aber davon nicht abscheiden läfst. Wenn die Körnchen durch Reiben verschwunden sind und das Ganze eine durchscheinende Gallerte bildet, so erhält man, sogleich nach dem Anrühren mit Wasser, einen weifsen, grobkörnigen Niederschlag.

Das Xyloidin wurde sodann mit Wasser gehörig gewaschen, bis es nicht mehr sauer reagirte, und bei 120° getrocknet. Die Analysen wurden alle unter Anwendung von chlorsaurem Kali ausgeführt.

Xyloidin von der ersten Bereitung:

I. 0,686 gaben 0,9375 Kohlensäure u. 0,304 Wasser.

II. 0,3115 gaben 0,417 Kohlensäure u. 0,138 Wasser.
III. 0,4175 „ 0,567 „ u. 0,188 „

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	37,97	—	37,01	—	37,55
Wasserstoff	4,92	—	4,92	—	5,01

Xyloidin der zweiten Bereitung:

I. 0,405 gaben 0,534 Kohlensäure u. 0,171 Wasser.
II. 0,595 „ 0,785 „ u. 0,252 „
III. 0,515 „ 0,6855 „ u. 0,214 „
IV. 0,595 „ 0,788 „ u. 0,2555 „

	I.		II.		III.		IV.
Kohlenstoff	36,45	—	36,48	—	36,80	—	36,62
Wasserstoff	4,68	—	4,71	—	4,62	—	4,77

0,409 Xyloidin von einer dritten Bereitung gaben 0,540 Kohlensäure und 0,174 Wasser, was 36,95 pCt. Kohlenstoff und 4,73 Wasserstoff entspricht und mit den Resultaten der zweiten Bereitung übereinkommt.

Den höheren Kohlenstoffgehalt der ersten Analysen schrieb ich anfänglich beigemengter unveränderter Stärke zu; die Reaction mit Jodtinctur, wodurch es gelb gefärbt wird, zeigte indessen, dafs diese Vermuthung ungegründet war.

In dem auf obige Weise dargestellten Xyloidin sind zwei (wenn nicht mehr) verschiedene Stoffe enthalten. Man erkennt diefs sogleich, wenn man dasselbe mit schwacher Kalilauge behandelt; ein Theil davon löst sich auf, während ein anderer, selbst in einer grofsen Menge Kali nach zwei Tagen noch vollkommen ungelöst und auf dem Boden des Gefäfses zusammengeballt blieb. Dieser ungelöste Antheil war, nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, weifs und pulverig. Das Verhalten des Xyloidins gegen Alkalien ist also insofern näher ausgemittelt, als Kali (nicht Ammoniak) die eine Modification des Xyloidins ganz, die andere gar nicht auflöst.

Das ungelöste von der ersten Bereitung des Xyloidins gab von 0,5075 — 0,6835 Kohlensäure und 0,2115 Wasser.

Kohlenstoff	[illegible]
Wasserstoff	4,65.

Die Asche, welche zurückblieb, war unwägbar.

Das Ungelöste der zweiten Bereitung gab von 0,446 — 0,585 Kohlensäure und 0,1855 Wasser.

0,133 gaben 0,001 — 0,0015 Asche.

		nach Abg. d. Asche.
Kohlenstoff	36,27 —	36,63
Wasserstoff	4,39 —	4,44.

Das Atomverhältnifs von Kohlenstoff zum Wasserstoff ist hierin wie 12 : 18.

Die alkalische schwach bräunlich gefärbte Auflösung wurde durch Essigsäure gefällt, der weifse, flockige Niederschlag auf dem Filtrum mit Essigsäure gewaschen, da er mit viel Wasser durch das Filtrum zu gehen schien.

Die Analysen dieses Körpers gaben:

I. 0,3585 gaben 0,490 Kohlensäure und 0,161 Wasser.

II. 0,366 „ 0,506 „ „ 0,161 „

	I.		II.
Kohlenstoff	37,79	—	38,23
Wasserstoff	4,99	—	4,88.

Auch hierin verhält sich der Kohlenstoff zum Wasserstoff wie 12 : 18 Atome.

In jedem Fall ergiebt sich hieraus, dafs der Stoff, den Pelouze Xyloidin nennt, aus mehr als einem Körper besteht; wie sehr auch meine Analysen von einander abweichen, so stimmt doch keine derselben mit der von ihm angenommenen Formel $C_{12}\ H_{18}\ O_9 + N_2\ O_5$, die in 100 Th. 35,19 Kohlenstoff, 4,30 Wasserstoff, 6,79 Stickstoff und 55,72 Sauerstoff verlangt.

Es wurde nun eine Quantität Xyloidin mit Alkohol ausgezogen, das darin Ungelöste nochmals mit Alkohol behandelt und bei 120° getrocknet. Der Alkohol ging trübe durchs Filter.

I. 0,422 gaben 0,561 Kohlensäure und 0,162 Wasser.

II. 0,322 „ 0,433 „ „ 0,145 „

Zwei Stickstoffbestimmungen gaben 5,65 — 5,76 pCt. Stickstoff.

	I.		II.
Kohlenstoff	36,76	—	37,18
Wasserstoff	4,79	—	5,00.

Eine andere Analyse von Xyloidin von einer neuen Bereitung, das mit Alkohol ausgezogen war, gab 37,29 Kohlenstoff, 4,99 Wasserstoff und 5,17 Stickstoff.

Hiernach berechnet sich die nachstehende Formel:

	gefunden.			At.	berechnet.
Kohlenstoff	36,76	37,18	37,29	15	37,31
Wasserstoff	4,79	5,00	4,99	24	4,84
Stickstoff	5,65	5,76	5,17	2	5,76
Sauerstoff	52,80	52,16	52,55	16	52,09.

$$4\,(C_{15}\,H_{24}\,N_2\,O_{16}) = 5\,(C_{12}\,H_{20}\,O_{10}) - 2\,H_2\,O + 4\,N_2\,O_4.$$

Eine Analyse von Xyloidin, das erst mit Alkohol, dann mit Kali behandelt wurde, gab von 0,329 — 0,444 Kohlensäure und 0,153 Wasser = 37,22 pCt. Kohlenstoff und 5,17 pCt. Wasserstoff.

Um diese Formel zu prüfen und zugleich festzustellen, ob bei der Bildung der Xyloidins keine andere Körper entstehen, wurde genau untersucht, ob bei der Mengung von Stärke mit der rauchenden Säure keine Gase entweichen. Dieſs findet nicht statt, selbst nicht beim Vermischen des neu entstandenen Xyloidins mit Wasser. Die wässrige Flüssigkeit gab, nach dem Filtriren, Abdampfen und Sättigen mit Ammoniak auf Zusatz von Kalksalzen keinen Niederschlag.

Es wurden nun 4,612 bei 100° getrocknetes Stärkmehl durch $N_2\,O_4$ in Xyloidin verwandelt, gut mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Es wog alsdann 4,800, woraus hervorgeht, daſs das Stärkmehl bei seinem Uebergang in Xyloidin wirklich an Gewicht zunimmt.

In einer späteren Notiz werde ich meine Versuche über die noch von Pelouze erwähnte Säure mittheilen.

Ueber Chlor-Chondrin*);

von *G. D. Schröder.*

Die Einwirkung von Chlor auf Leim und die daraus entstehende Verbindung giebt uns ein Mittel an die Hand, das Atomgewicht des Leims festzustellen. Es war demnach von Interesse zu wissen, ob das Chondrin eine analoge Verbindung mit chloriger Säure eingehe, wie der Leim.

Ich löste ganz durchscheinenden und farblosen Rippen-Knorpelleim von Kühen in destillirtem Wasser auf und leitete einen Strom von Chlorgas hinein. Es entstand ein beträchtlicher weifser Niederschlag, der sich nicht absetzte, sondern in der Flüssigkeit vertheilt blieb. Er wurde auf einem Filter gesammelt und mit destillirtem Wasser gut gewaschen. Beim Trocknen an der Luft nahm er eine meergrüne Farbe an und wurde hart. Der bei 120° getrocknete Körper gab bei der Elementaranalyse:

0,571 gaben 0,167 Chlorsilber.
0,301 „ 0,502 Kohlensäure und 0,165 Wasser.
0,576 „ 111,5 C. C. Stickgas bei 12° C. und 763mm. und 179 C. C. bei 16° und 762mm.

Diefs entspricht in 100 Th.:

---

*) In den folgenden Analysen des Chondrins und S. 62. in der des Leims haben sich die Herrn Schröder und von Goudoever die Aufgabe gesetzt, zu entscheiden, welche von den bis jetzt angenommenen Ausdrücken für diese beiden Stoffe, der Analyse am nächsten kommt. Es sind aber bis jetzt alle unsere Formeln für diese complexen Verbindungen nur Annäherungen und tausende von Analysen werden nicht im Stande seyn, die Wahrheit der einen oder andern aufser allen Zweifel zu setzen. Diefs kann man in Arbeiten, wo den Mitteln, um die Summe der Atome festzustellen, alle Schärfe und Genauigkeit fehlt, durch blofse Zahlenresultate nicht entscheiden. Die erhaltenen Verhältnisse stehen einander so nahe, dafs man eine jede der von den verschiedenen Analytikern erhaltenen Formeln, als richtig unter gewissen Voraussetzungen annehmen kann.

J. L.

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	46,11	—	32	—	45,96
Wasserstoff	6,09	—	52	—	6,09
Stickstoff	13,71	—	8	—	13,30
Sauerstoff	26,88	—	14	—	26,31
Chlor	7,21	—	2	—	8,32.

Diese Analyse bestätigt die früher von **Mulder***) für das Chondrin festgestellte Formel. Sie zeigt, dafs das Chondrin durch Chlor nicht zersetzt wird, dafs es sich nicht mit chloriger Säure, durch Zersetzung des Wassers entstanden, verbindet und hierin also von dem Leim ganz und gar abweicht. Diefs letztere ist besonders auffallend. In einiger Hinsicht stehen Leim und Chondrin einander so nahe, dafs man sie beide für Leimarten halten könnte. Aus dem Verhalten von Chlor gegen Leim und Chondrin ergiebt sich aber, dafs sie einer verschiedenen Reihe thierischer Stoffe angehören und nicht als leimartige können betrachtet werden.

Während der Leim sich mit $Cl_2 . O_3$ verbindet, nimmt das Chondrin nur Cl_2 auf.

Es war von Belang, eine neue Analyse des Chondrins anzustellen, da **Scherer** mehr Wasserstoff als **Mulder** erhalten hat, und die geringste Differenz in diesen Analysen von grofsem Einflufs auf die Formel seyn kann. **Liebig** hat für das Chondrin angenommen:

48	At.	Kohlenstoff	50,75
80	„	Wasserstoff	6,90
12	„	Stickstoff	14,69
20	„	Sauerstoff	27,66
			100,00.

Scherer trocknete das Chondrin bei 100° im Wasserbad, der Wasserstoffgehalt mufste demnach zu hoch ausfallen. 0,427 Chondrin nahmen, bei siebenstündigem Trocknen in einem Was-

*) Bulletin 1838. S. 78. und diese Annal. Bd. XXVIII. S. 328.

serbade nicht mehr an Gewicht ab, sie verloren aber in einem trockenen Luftstrom bei 120° noch 0,010.

Die nachstehende Analyse des Chondrins wurde mit Kupferoxyd und Bleioxyd (um den Schwefel zurückzuhalten) unter Anwendung von chlorsaurem Kali ausgeführt; die Kalilauge war mit Sauerstoff gesättigt und das Chondrin mit Alkohol ausgezogen worden.

0,188 gaben 0,016 Asche.

0,332 (oder 0,304 nach Abzug der Asche) gaben 0,545 Kohlensäure und 0,181 Wasser.

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	49,57	—	32	—	49,93
Wasserstoff	6,61	—	52	—	6,61.

Diese Analyse stimmt mit der nach der Mulder'schen Formel des Chondrins berechneten procentischen Zusammensetzung des Chondrins nicht ganz überein. Es liefs sich nun denken, dafs vielleicht ein Theil der Kohlensäure in Verbindung mit den Basen der Asche zurückgeblieben sey, was die Ursache seyn konnte, dafs ich zu wenig Kohlenstoff erhielt. Ich untersuchte daher die Asche auf einen Gehalt an Kohlensäure.

0,039 Asche von Chondrin wurden mit kohlensaurem Ammoniak mäfsig erhitzt, um die in der Asche vielleicht vorhandenen freien Basen mit Kohlensäure zu sättigen. Die Asche nahm hierdurch nicht an Gewicht zu; sie wurde nun mit Schwefelsäure zersetzt, wobei eine deutliche Kohlensäure-Entwickelung wahrzunehmen war, geglüht und gewogen. Sie hatte 0,05 an Gewicht zugenommen.

In 0,039 Asche waren demnach, nach der Berechnung 0,006 Kohlensäure, in 0,028 Asche, wie bei der obigen Analyse, also 0,004 zurückgeblieben. Rechnet man diese zu der schon erhaltenen hinzu, so findet man:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	49,93	—	32	—	49,93
Wasserstoff	6,61	—	52	—	6,61.

Diess spricht für die Richtigkeit der von Mulder für das Chondrin angenommenen Formel. Zufällig wurde hier genau das berechnete Resultat auch gefunden.

In der von Vogel*) mitgetheilten Analyse des Chondrins, die 48,97 Kohlenstoff und 6,53 Wasserstoff gab, ist ersterer zu gering ausgefallen.

Ueber das Protein-tritoxyd (Tri-oxyprotein);

von *Demselben.*

Es giebt vielleicht keine Materien, die einer genaueren Untersuchung würdig sind, als die von den Pflanzen bereiteten und den Thieren in ihrer Nahrung, als Hauptbestandtheil ihres Organismus dargebotenen. Schon seit längerer Zeit weiss man dafs in den Pflanzen ein Stoff vorhanden ist, der mit dem thierischen Eiweifs viele Eigenschaften gemein hat. Die genaue Uebereinstimmung beider Körper ist vor drei Jahren nachgewiesen und der merkwürdige Bestandtheil Protein genannt worden.

Wenn indessen die Lehre von der lebenden Natur aus der Kenntnifs dieser Materien Vortheil ziehen soll, so ist es nothwendig, nicht allein ihre procentische Zusammensetzung, sondern auch ihr Atomgewicht und vor allem ihre Constitution zu erforschen. Erst nachdem diefs genau untersucht ist, wird es möglich seyn, festzustellen, ob alles in dem thierischen Körper vorkommende Protein unmittelbar aus dem Pflanzenreich geschöpft wird oder ob auch aus den aufgenommenen Nahrungsstoffen in dem thierischen Organismus Protein kann erzeugt werden, ob folglich das Protein aus dem Pflanzenreich oder Thierreich bei der Verdauung der Thiere keiner Veränderung unterliegt und ob allein sein Schwefel- und Phosphorgehalt dabei modificirt wird;

*) Journ. de pharm. 1841. p. 497.

welche Veränderungen endlich das Protein im Thierkörper erleidet, ob daraus Leim, Chondrin, mit einem Worte alle bleibenden Bestandtheile des Körpers gebildet werden, auf welche Art dieſs geschieht und wie aus denselben die Producte der Secretionsorgane, als Galle, Harn u. s. w. entstehen. Alle diese Einzelnheiten beruhen theilweise auf der genauen Kenntniſs des Verhaltens des Proteins und da diese Kenntniſs noch sehr beschränkt ist, so ist es gegenwärtig noch nicht möglich, mit positiver Sicherheit eine einzige Function des thierischen Organismus, die damit zusammenhängt, zu erklären, wie viel auch die Entdeckung des Proteins dazu beitragen mag.

Es ist eine Pflicht der Chemiker, diesen merkwürdigen Körper nach jeder Richtung hin zu untersuchen, damit aus den erhaltenen Resultaten später Anwendung auf die Lehre des Lebens gemacht werden kann.

Unter den aus dem Protein entstehenden Stoffen ist das Proteintritoxyd einer der wichtigsten *). Seine Kenntniſs ist von um so gröſserer Wichtigkeit geworden, als Dr. von Laer **) gezeigt hat, daſs aus den Haaren ein Bioxyd des Proteins kann erhalten werden. Es scheinen demnach mehrere Oxydationsstufen des Proteins zu bestehen, deren nähere Kenntniſs für die Lehre von dem Leben von Werth seyn kann. Das in dem Blut vorhandene Protein kann z. B. bei dem Athmen ein oder mehrere Atome Sauerstoff aufnehmen, geradeso, wie unter dem Einfluſs chemischer Agentien. Das durch die Arterien strömende Proteinoxyd kann durch die Venen als Protein zurücktreten, während Kohlensäure in dem Blut aufgelöst wird. Es ist mit einem Wort von Belang, das Verhalten des Proteinoxyds näher zu studiren und auf sein mögliches Vorhandenseyn im thierischen Organismus die Aufmerksamkeit zu richten.

---

*) Bulletin 1839. p. 404. und diese Annal. Bd. XXXVI. S. 75.

**) Scheikundige Onderzoekingen van het Utrechtsche Laborat. 1842. 2de Stuk und das folgende Heft dieser Annalen.

Ich habe mich zuerst mit einer genauen Bestimmung des Atomgewichts des Proteintritoxyds beschäftigt.

Da sich aus dem Protein, unter dem Einflufs des Chlors, eine Verbindung, C_{40} H_{62} N_{10} O_{12} + Cl_2 O_3 entsteht, der durch Ammoniak Cl_2 entzogen werden können, während C_{40} H_{62} N_{10} O_{12} mit 3 At. Sauerstoff verbunden bleibt, so kann die Zusammensetzung des Proteins als bekannt und festgestellt betrachtet werden.

Mulder fand als Zusammensetzung des Proteintritoxyds:

		berechnet.
40 At.	Kohlenstoff	51,45
64 „	Wasserstoff	6,72
10 „	Stickstoff	14,90
16 „	Sauerstoff	26,93.

$= C_{40} H_{62} N_{10} O_{15} + H_2 O.$

Ein von ihm untersuchtes Kupfersalz hat die Formel: $2 (C_{40} H_{62} N_{10} O_{15}) + Cu O, H_2 O.$ Dieses Salz war dargestellt durch Vermischen von essigsaurem Kupferoxyd mit einer Auflösung des Hydrats des Proteintritoxyds.

Es wäre demnach möglich, dafs nur die Hälfte des Proteintritoxyds mit dem Kupferoxyd sich verband, während die andere Hälfte mit dem Hydratwasser vereinigt blieb.

Um diefs näher zu untersuchen und auch um das Atomgewicht des Proteintritoxyds festzustellen, wurde dieser Körper auf in dem Bulletin a. a. O. angegebene Weise dargestellt und in verdünntem Ammoniak aufgelöst. Die klare braune Auflösung wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft, um das überschüssige Ammoniak zu verjagen, der Rückstand in destillirtem Wasser gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd, so wie mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Die flockigen, bräunlichen Niederschläge wurden mit Wasser gut ausgewaschen, bei 120° getrocknet und der Analyse unterworfen.

Silbersalz. — 0,430 gaben 0,044 Silber.

0,436 gaben 0,721 Kohlensäure und 0,237 Wasser.

0,425 „ 114,5 C. C. Stickstoff bei 14°,5 und 775mm. vor dem Versuch und 160 C. C. bei 18°,5 und 767,7mm. nach dem Versuch.

Diefs entspricht in 100 Th.:

Kohlenstoff	45,51
Wasserstoff	6,04
Stickstoff	12,85
Sauerstoff	24,70
Silberoxyd	10,93
	100,00.

Bleisalz. — 0,398 gaben 0,046 Bleioxyd.

0,488 gaben 0,798 Kohlensäure und 0,250 Wasser.

0,410 „ 110 C. C. Stickgas bei 7° und 766,3mm. vor dem Versuch und 159 C. C. bei 12° C. und 765,7mm. nach dem Versuch.

0,370 gaben 0,599 Kohlensäure und 0,190 Wasser.

Diefs giebt in 100 Th.:

	I.		II.
Kohlenstoff	45,21	—	44,76
Wasserstoff	5,69	—	5,70
Stickstoff	14,00		
Sauerstoff	23,55		
Bleioxyd	11,55		
	100,00.		

Wenn wir diese Salze als dem früher von Mulder analysirten Kupfersalz analog zusammengesetzt betrachten und eine Formel darnach berechnen, so haben wir:

	Silbersalz.		Bleisalz.	At.
Kohlenstoff	46,24	—	46,44	80
Wasserstoff	5,94	—	5,97	126
Stickstoff	13,39	—	13,44	20
Sauerstoff	23,45	—	23,56	31
Metalloxyd . .	10,98	—	10,59	1

Wie sehr auch die Zusammensetzung der von mir analysir-

ten Salze mit obigem Kupfersalz übereinstimmt, so folgt daraus noch keineswegs, dafs man keine neutralen Salze, d. h. solche, worin die 2 At. Wasser des Proteintritoxyds durch 2 At. metallischer Base vertreten sind, darstellen könne.

Die Ammoniaksalze liefern noch mehrere Beispiele von halbbasischen Salzen oder solchen, worin durch Wärme die Hälfte der Basis ausgetrieben wird, wie z. B. im nitrobenzinsauren Ammoniak u. s. w. Ein anderes Alkali als Ammoniak läfst sich zur Sättigung dieses organischen Körpers nicht anwenden, da das Atomgewicht desselben zu hoch ist und die geringste Einmengung fremder Materien bedeutende Abweichungen geben kann.

In Folge der beständigen Zusammensetzung der Proteintritoxyd-Verbindungen kann man auch die des Proteintritoxyds als festgestellt betrachten, nämlich als $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{15} + H_2O$ und ist diese Formel in der That die wahre, so kann für das Protein keine andere als $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12}$ angenommen werden.

Es war von Interesse zu wissen, ob man nicht noch eine gröfsere Anzahl von Sauerstoffatomen mit dem Protein verbinden kann. Ich suchte diefs durch Einwirken von Chlor auf das Proteintritoxyd zu bewerkstelligen, um möglicherweise eine chlorigsaure Verbindung zu bekommen, die mittelst Ammoniak zersetzt, von Neuem eine Verbindung von $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{15}$ mit 3 At. Sauerstoff geben sollte.

Es wurde zu dem Ende Proteintritoxyd in überschüssigem Ammoniak gelöst und Chlorgas durch die Auflösung geleitet. Anfangs sammelte sich eine grofse Menge Schaum auf der Oberfläche, dann wurde die Flüssigkeit fast farblos und es entstand ein reichlicher flockiger Niederschlag. Er wurde mit Wasser gewaschen, an der Luft und dann bei 120° getrocknet. Im äufseren Ansehen nach kommt er ganz mit dem chlorigsauren Protein überein. Die Analyse des Körpers von 3 verschiedenen Bereitungen gab:

0,346 geben 0,565 Kohlensäure und 0,172 Wasser.
0,361 „ 0,630 „ „ 0,201 „
0,157 „ 0,026 Chlorsilber.
0,318 „ 0,056 „
0,365 „ 0,082 „
0,570 „ 116,5 C. C. Stickgas bei 18° und 768,4mm vor dem Versuch und 176 C. C. bei 14° und 759,3mm nach dem Versuch.

Diefs giebt in 100 Th.:

Kohlenstoff	49,12	—	„	—	48,85
Wasserstoff	6,01	—	„	—	6,19
Stickstoff	„	—	„	—	13,02
Sauerstoff	„	—	„	—	27,00
Chlor	4,60	—	4,84	—	5,54

Es wurde nun Proteintritoxyd in Kali aufgelöst, durch die Auflösung Chlor geleitet und der gewaschene Niederschlag bei 120° getrocknet.

0,355 gaben 0,622 Kohlensäure und 0,204 Wasser.
0,586 „ 106 C. C. Stickgas bei 13,75° und 765,3mm vor dem Versuch und 172,75 C. C. bei 20° nach dem Versuch.
0,681 gaben 0,151 Chlorsilber.
0,369 „ 0,643 Kohlensäure und 0,204 Wasser.

Diefs giebt in 100 Th.:

Kohlenstoff	48,44	—	48,18
Wasserstoff	6,38	—	6,14
Stickstoff	12,99		
Sauerstoff	26,72		
Chlor	5,47.		

Die beiden aus der Ammoniak- und Kaliauflösung des Proteintritoxyds durch Chlor gefällten neuen Producte sind demnach dieselben. Die wahrscheinliche Formel dafür liegt ziemlich nahe. Es ist nämlich Proteintritoxyd darin enthalten, mit chloriger

Säure [illegible] [illegible] so, dafs auf 3 Aeq. des organischen Körpers 2 Aeq. Säure kommen.

Diese Formel giebt nun in 100 Th.:

60	At.	Kohlenstoff	47,50
96	„	Wasserstoff	6,20
15	„	Stickstoff	13,75
27	„	Sauerstoff	27,96
2	„	Chlor	4,59.

$= 3 (C_{40} H_{64} N_{10} O_{16}) + 2 Cl_2 O_3$.

In jedem Fall ergiebt sich hieraus, dafs das Proteintritoxyd, wenn es der Einwirkung des Chlors ausgesetzt wird, sich damit wie das Protein selbst verbindet.

Es war nun denkbar, dafs man durch Auflösung dieses Products in Ammoniak, Verdampfen zur Trockene und Ausziehen des gebildeten Salmiaks mit Alkohol eine höhere Oxydationsstufe des Proteins erhalte. Die Verbindung wurde hierbei bräunlich, unter Gasentwickelung, und man erhielt einen mit dem Hydrat des Proteintritoxyds übereinkommenden Körper, wie diefs nachstehende Analyse beweist.

0,516 gaben 1,148 Kohlensäure und 0,382 Wasser.

			berechnet.
Kohlenstoff	51,54	—	51,45
Wasserstoff	6,88	—	6,72.

Man kann demnach auf diesem Wege keine höhere Oxydationsstufe des Proteins erhalten, als die, worin 3 At. Sauerstoff mit letzterem verbunden sind und das Proteintritoxyd läfst sich der Einwirkung kräftiger Agentien unterwerfen, ohne eine Veränderung zu erleiden.

Untersuchungen über die Zusammensetzung des Leims;

von *L. C. von Goudoever.*

Ohne Zweifel machen die Leim gebenden Stoffe, die nämlich, die beim Kochen mit Wasser in Leim übergehen, und die im thierischen Körper mit sehr verschiedenen Namen bezeichnet werden, den Hauptbestandtheil des letzteren aus. Die Haut, das unter dieser liegende Zellgewebe, das die Muskelfasern unter einander und viele Secretionsorgane zu einem Ganzen verbindet, die organischen Stoffe der Bänder und so viele andere Theile des thierischen Körpers enthalten denselben, beim Kochen leimgebenden Bestandtheil.

Es ist demnach von grofsem Werthe, das Verhalten und die richtige Zusammensetzung desselben zu kennen, und obschon die letztere schon vor einigen Jahren festgestellt schien, so ist es doch gegenwärtig, da neue Analysen von Scherer erschienen sind und Liebig eine andere Formel dafür angenommen hat, nicht überflüssig, die früheren Angaben durch andere zu vervollständigen.

Eine sehr kleine Verschiedenheit in den Resultaten der Analyse ändert den Schlufs, der auf die Zusammensetzung desselben gezogen werden kann.

Zu den von mir, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Mulder ausgeführten Analysen verwendete ich Fischleim, der durch Alkohol aus einer wässrigen Auflösung niedergeschlagen wurde. Er gab keine wägbare Quantität Asche. Er fragte sich vorerst, ob er bei 100° könne getrocknet werden, was Scherer, wie es scheint, gethan hat.

0,922 dieses Leims wogen nach siebenstündigem Trocknen bei 100° 0,787, worauf sie nichts mehr an Gewicht abnehmen.

In einem trockenen Luftstrom bei 120° verloren sie aber

noch 0,018. In einem zweiten Versuch wurden 0,634 bei 100° 6¾ Stunden lang getrocknet, wobei sie 0,039 verloren, nachher aber nichts mehr. Bei 120° in einem trocknen Luftstrom nahmen sie dagegen noch um 0,011 ab, was mit dem vorhergehenden Versuche übereinstimmt. Der Leim giebt demnach bei 120° noch eine Quantität Wasser ab, die auf das Resultat der Analyse und namentlich auf den Wasserstoffgehalt influiren kann.

Die Verbrennungen wurden von mir mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali ausgeführt, die Kalilauge war vorher mit Sauerstoffgas gesättigt.

I. 0,272 gaben, nach dem Trocknen bei 120°, 0,490 Kohlensäure und 0,165 Wasser.

II. 0,355 gaben 0,642 Kohlensäure und 0,215 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Th.:

	I.		II.
Kohlenstoff	49,81	—	50,00
Wasserstoff	6,73	—	6,72.

Es geht hieraus hervor, dafs der Wasserstoffgehalt von Scherer zu hoch gefunden worden ist. Der Stickstoff stimmt mit dem von Mulder erhaltenen überein, wefshalb ich seine Bestimmung unterlassen habe.

In dem folgenden sind Scherer's Analysen neben die von Liebig berechnete Formel gestellt:

	Fischleim.	Sehnen.	Sclerotica.	At.	berechnet.
Kohlenstoff	50,56	50,96	50,77	48	50,207
Wasserstoff	6,90	7,19	7,15	82	7,001
Stickstoff	18,79	18,32	18,32	15	18,170
Sauerstoff	23,75	23,53	23,76	18	24,622.

Mulder erhielt: v. Goudoever.

	Fischleim.	Hirschhorngallerte.		I.	II.
Kohlenstoff . . .	50,76	50,05	50,05	49,81	50,00
Wasserstoff . . .	6,64	6,48	6,64	6,73	6,72
Stickstoff	18,31	18,35	18,39		—
Sauerstoff . . .	24,29	25,12	24,92		

Nimmt man in diesen Analysen den gewöhnlichen Wasserstoffüberschuſs an, der auch theilweise dem hygroskopischen Vermögen des Leims zuzuschreiben ist, so drückt die von Mulder für den Leim gegebene Formel genau das gefundene Resultat aus, nämlich:

13 At.	Kohlenstoff	50,37
20 „	Wasserstoff	6,33
4 „	Stickstoff	17,95
5 „	Sauerstoff	25,36

Mit den Resultaten dieser Berechnung stimmen auch die Analysen des chlorigsauren Leims überein, der von ganz beständiger Zusammensetzung dargestellt werden kann. Mulder fand dafür*):

	I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	46,66	—	46,25	—	52	—	46,52
Wasserstoff	5,90	—	5,81	—	80	—	5,84
Stickstoff	15,59	—	„	—	16	—	15,54
Sauerstoff	23,37	—	„	—	20	—	23,41
Chlorige Säure	8,48	—	8,47	—	1	—	8,69.

$= 4 (C_{13} H_{20} N_4 O_5) + Cl_2 O_3$.

Die Verbindung von 1 Aeq. Leim mit 1 Aeq. chloriger Säure läſst sich bekanntlich nicht trocknen, während die obige constant ist.

Ich habe diese Versuche noch ausgedehnt auf Leim, den man lange im Sieden erhalten hat, der also hierdurch die Fähigkeit, eine Gallerte zu bilden verloren hat.

Es wurde, von den unlöslichen Theilen befreite Gallerte von Hausenblase 55 Stunden lang mit Wasser gekocht, die Hälfte der Flüssigkeit abgedampft und durch die andere Hälfte Chlor geleitet. Das Abgedampfte gelatinirte nicht und konnte nach dem Trocknen leicht zu einem weiſsen Pulver gerieben werden.

*) Bullet. 1839. p. 154. und diese Annal. Bd. XXXI. S. 334.

Mit Alkohol und Aether, die nicht ganz wasserfrei waren, ballte es zusammen; in Wasser löste es sich leicht auf.

0,289 gaben, nach dem Trocknen bei 120°, 0,004 Asche.

I. 0,319, oder 0,3145 reine Materie, gaben 0,563 Kohlensäure und 0,186 Wasser.

II. 0,332, oder 0,3275 Materie, gaben 0,587 Kohlensäure und 0,193 Wasser.

0,561, oder 0,5535 Materie, gaben 120 C. C. Stickgas bei 763,3 mm. und 17° vor dem Versuche und 201 C. C. bei 762 mm. nach dem Versuche.

Diefs entspricht:

	I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	49,50	—	49,56	—	52	—	49,67
Wasserstoff	5,56	—	6,54	—	82	—	6,39
Stickstoff	17,36	—	17,36	—	16	—	17,69
Sauerstoff	26,58	—	26,54	—	21	—	26,25.

Diese Verbindung ist sehr merkwürdig. Sie entspricht der oben erwähnten chlorigsauren Verbindung und bestätigt sowohl die Zusammensetzung dieser, wie auch die des Leims. Sie ist nämlich $= 4\ (C_{13}\ H_{20}\ N_4\ O_5) + aq.$

Bei lang fortgesetztem Kochen nimmt der Leim Hydratwasser auf und zwar verbinden sich bei 55stündigem Sieden 4 Aeq. Leim mit 1 Aeq. Wasser.

Es ist nicht wahrscheinlich, dafs sich mehrere Atome Wasser damit vereinigen, ohne dafs der Leim zugleich zersetzt wird.

Aus der in Ammoniak aufgelösten und mit Alkohol ausgezogenen (I.) chlorigsauren Verbindung des gelatinirenden Leims, so wie aus der mit Chlor behandelten Auflösung des letzteren, nach dem Sättigen mit Ammoniak und Ausziehen mit Alkohol (II.) erhielt Mulder früher eine Materie, die in jeder Hinsicht mit der von mir untersuchten übereinkommt; die erstere gelatinirte schlecht, die andere gar nicht.

	I.		II.
Kohlenstoff	49,72	—	49,44
Wasserstoff	6,33	—	6,51.

Leitet man Chlor durch eine Leimauflösung, die 55 Stunden lang gekocht hat, so entstehen sogleich zwei verschiedene Chlorverbindungen: eine schaumartige auf der Oberfläche und eine andere gallertartige, welche zu Boden sinkt, geradeso wie bei dem gelatinirenden Leim, beide Verbindungen verlieren beim Trocknen eine beträchtliche Menge chloriger Säure. In einer späteren Notiz werde ich ihre Analyse mittheilen.

Es ist nun noch zu entscheiden, wie hoch das Atomgewicht des Leims ist. Von Verbindungen der Gerbsäure mit Leim, die Mulder entdeckt hat, enthält eine 1 Aeq. Leim auf 1 Aeq. Säure, eine andere 3 Aeq. Leim auf 2 Aeq. Säure; Schiebel fand eine dritte von 2 Aeq. Leim auf 1 Aeq. Säure. Erwähnen wir noch, dafs Mulder die nicht getrockneten chlorigsauren Verbindungen, die, welche als Schaum auf die Oberfläche kommt und die gallertartig zu Boden sinkende, aus 1 Aeq. Leim und 1 Aeq. Säure, aus 3 Aeq. Leim und 2 Aeq. Säure zusammengesetzt gefunden hat, so sehen wir, dafs bei dem Trocknen dieser chlorigsauren Verbindungen, unter dem Einflufs der Wärme und der chlorigen Säure, von der ein Theil entweicht, der Leim in den nicht gelatinirenden Zustand übergeht und derselben Veränderung wie durch langes Sieden unterliegt. Sein Atomgewicht, $C_{13}\ H_{20}\ N_4\ O_5$, wird hierbei vervierfacht, $C_{52}\ H_{80}\ N_{16}\ O_{20}$.

In diesem letzteren kann $Cl_2\ O_3$ durch $H_2\ O$ vertreten werden oder umgekehrt:

$$4\ (C_{13}\ H_{20}\ N_4\ O_5) + Cl_2\ O_3.$$
$$4\ (C_{13}\ H_{20}\ N_4\ O_5) + H_2\ O.$$

Die Formel des gelatinirenden Leims ist offenbar $= C_{13}\ H_{20}\ N_4\ O_5$, und die des nicht gelatinirenden $= C_{52}\ H_{82}\ N_{16}\ O_{21}$.

Es fragt sich nun noch, welche Formel er in dem Zellge-

webe, der Haut u. s. w. hat; dafs er procentisch darin geradeso zusammengesetzt ist, wie im gallertartigen Zustand, diefs geht aus den Analysen Scherer's hervor.

Zusammensetzung des Fuselöls von Getreidebranntwein;

von *G. J. Mulder.*

Vor mehreren Jahren theilte ich im *Natuur-en Scheikundig Archief*, Deel V. p. 103*), die Zusammensetzung des Fuselöls des Kornbranntweins mit, einer Flüssigkeit, die nach mehrmaliger Rectification über kohlensaures Natron aus Kornöl, C_{24} H_{34} O und aus Oenanthäther, C_{18} H_{36} O_3 bestand.

Diese Versuche sind unter der Leitung von Wöhler durch Kolbe**) bestätigt und von ihm sowohl das Kornöl, so wie der Oenanthäther und die Oenanthsäure, aufserdem aber auch noch eine nicht unbeträchtliche Menge Margarinsäure, in dem Fuselöle aufgefunden worden.

Die Annäherung in der Zusammensetzung von der Oenanthsäure und Margarinsäure liefs vermuthen, dafs in der früher von mir untersuchten Säure ebenfalls etwas Margarinsäure enthalten war, wefshalb ich, da mir von den früheren Versuchen nichts übrig geblieben war, später gesammelte Proben des Fuselöls darauf untersuchte. In manchen Producten der Destillation des Getreidebranntweins fand ich keine Spur, in manchen etwas mehr, und in anderen sehr viel Margarinsäure, so dafs sie schon bei der Zersetzung der rohen fetten Materie ins Auge fällt. Die

*) Diese Annal. Bd. XXIV. S. 245.

**) Diese Annal. Bd. XLI. S. 53.

Ursache hiervon ist, dafs man in manchen Brennereien viel mehr fette Materien erhält, als in anderen.

Einer meiner Freunde aus Schiedam theilte mir mit: »dafs der reinste Getreidebranntwein aus $^2/_3$ getrocknetem kurischen (Courtsche) Roggen und $^1/_3$ Gerstenmalz destillirt werde. Branntwein von inländischem oder anderem ausländischem Roggen läfst sich nicht so frei von fetten Materien erhalten und hinterläfst bei der Destillation des rohen Guts mehr und weifseres Fett; während bei der Destillation des rohen Guts aus bestem getrockneten Roggen das Fett in geringerer Menge und braunschwarz gefärbt zurückbleibt.“ Erwägt man nun, dafs man früher, wo der Inhalt der Bottiche der Abgabe unterlag, diese Gefäfse so sehr als möglich mit Gut anfüllte und dafs man, um das Ueberlaufen bei der Gährung zu verhindern, Butter, Oel und andere Fette anwendete, die auf der Oberfläche der gährenden Masse schwimmend, die Blasen des kohlensauren Gases hindurchliefsen — eine Gewohnheit, die in Holland jetzt verlassen, aber anderswo vielleicht noch befolgt wird — erwägt man ferner den Unterschied in der Art der Destillation und die daraus hervorgehende Verschiedenheit der Producte, so ergiebt sich leicht, dafs ich, in meinem Berichte über eine von der holländischen Gesellschaft der Wissenschaften in Harlem gekrönte Abhandlung nicht meinte, diesen Gegenstand erschöpft zu haben.

Zur Ausmittelung des Ursprungs dieser fetten Materien ist vorerst eine Analyse des Roggens und der gemalzten Gerste vorzunehmen. Einhof, der die Gerste untersucht hat, erwähnt keiner fetten Materie; Fourcroy und Vauquelin geben an, aus der Gerste durch Alkohol 1 pCt. Fuselöl ausgezogen zu haben. Hierunter könnte das Getreideöl verstanden seyn, mit oder ohne Margarin und Elain oder ihrer Fettsäuren, während der Oenanthäther und die Oenanthsäure sicher Producte der Gährung sind. Einhof fand in dem Roggen ebenfalls kein Fett. Es liegt hierin noch ein weites Feld zur Untersuchung offen.

Die von Wöhler und Kolbe bewiesene Gegenwart von Margarinsäure in den Destillationsproducten des Getreidebranntweins habe ich bestätigt gefunden, ich konnte sie indessen nur schwierig von anhängender Oenanthsäure befreien. Ein Silbersalz gab mir:

		At.	berechnet.
Kohlenstoff . . .	75,83 —	34 —	78,50
Wasserstoff . . .	12,03 —	66 —	12,44
Sauerstoff . . .	12,14 —	3 —	9,06.

Es war noch etwas Oenanthsäure beigemengt.

Ein wiederholt aus Alkohol krystallisirtes Bleisalz gab mir ein mit der Margarinsäure ganz übereinstimmendes Resultat, nemlich 54,57 pCt. Kohlenstoff und 8,86 Wasserstoff.

Die der Oenanthsäure beigemengte Quantität Margarinsäure war indessen nicht so grofs, dafs sie durch die Analyse des Gemenges konnte erkannt werden, wie diefs aus meinen früheren Versuchen, namentlich mit dem Hydrat und dem zweiten Hydrat ersichtlich ist.

Wöhler und Kolbe hatten ein Gemenge erhalten, das bei 30—40° schmolz; der Schmelzpunkt der Oenanthsäure ist 31°, der der Margarinsäure 60°.

Die Abweichung in den Resultaten von Wöhler's und Kolbe's Versuchen und den meinigen findet vielleicht ihre Erklärung in dem Verhalten der Talgsäure, nach Redtenbacher *), welcher fand, dafs letztere bei der Destillation in Margarinsäure, Margaron, Wasser und Kohlensäure zerlegt wird. Es lassen sich solche Thatsachen mit den Producten der Destillation des Getreidebranntweins in Beziehung bringen, da, wenn Talgsäure in dem Getreide enthalten ist, diese Producte bei der Destillation nothwendig müssen gebildet werden.

Weit entfernt von irgend einer Voraussetzung ohne ange-

*) Annal. der Pharm. Bd. XXXV. S. 57.

stellte Untersuchung auszugehen, will ich hier nur anführen, dafs eine Zersetzung der Oenanthsäure durch Sublimation nicht unwahrscheinlich ist, da Liebig und Pelouze in der Analyse der sublimirten Säure viel mehr Wasserstoff gefunden haben, als die Formel verlangt, während ich aus derselben Säure ebenfalls stets mehr Wasserstoff bekam.

	At.	berechn.	I.	II.	I.	II.	III.	Margarins.
C . .	14	74,71	74,32	75,01	74,48	74,03		75,92
H . .	26	11,33	12,25	12,17	11,95	11,52	11,86	12,39
O . .	2	13,96	13,43	12,82	13,57	14,25		11,69.

Diese Differenzen im Wasserstoffgehalte sind gröfser, als sie seyn sollten, und sie lassen sich auf keine andere Weise erklären, als durch eine Veränderung der Materie selbst bei der Sublimation, die wahrscheinlich in einem Uebergang in Margarinsäure besteht.

Es erklären sich ferner hieraus die Differenzen in der Zusammensetzung der önanthsauren Salze, welche weder von Liebig und Pelouze noch von mir constant erhalten werden konnten.

Es ist demnach von grofser Wichtigkeit die Producte der Sublimation der Oenanthsäure zu untersuchen, um zu wissen, ob die Vermuthung gegründet ist, dafs diese Säure durch wiederholte Sublimation in Margarinsäure sich zersetzt und dafs die Säure, welche der Oenanthsäure der Kornbranntwein-Brennereien beigemengt ist, ein Zersetzungsproduct der letzteren ist. Die Quantität der Margarinsäure in der Oenanthsäure würde dann abhängig seyn von den Umständen, unter denen die Destillation vor sich geht, wenn nicht ein Theil davon oder der ganze Gehalt von dem Getreide unmittelbar herrührt.

Ich habe die Vermuthung über diese mögliche Umwandlung in Margarinsäure bestätigt gefunden, insofern Oenanthsäure aus Getreidebranntwein in der That durch wiederholte Sublimation in Margarinsäure sich umsetzt, in eine Säure nemlich von der-

selben Zusammensetzung, dem nämlichen Atomgewicht und die auch das eigenthümliche gallertartige Natronsalz liefert, welches auch Liebig und Pelouze aus der Oenanthsäure erhalten haben.

Um indessen diese Umsetzung der Oenanthsäure in Margarinsäure unwiderleglich darzuthun, ist es erforderlich, die aus Franzbranntwein erhaltene Säure anzuwenden. Da es mir noch nicht gelungen ist, diese zu erhalten, so theile ich vorläufig diese Versuche mit, und behalte mir vor später wieder darauf zurück zu kommen, wenn ich im Besitze von dem dazu nöthigen Materiale bin.

Ueber Gummi-Gutt;

von Dr. *Ph. Büchner.*

Schon früher wurde das Gummi-Gutt von Braconnot und von Jahn untersucht; die letzte Untersuchung desselben lieferte Christison *), worin er zugleich mehrere Arten desselben in Bezug auf die procentische Zusammensetzung der einzelnen Bestandtheile durch die Analyse mit einander verglich.

Die Gewinnung desselben geschieht aus mehreren Pflanzen, wie: Garcinia Gambogia Roxb., — Gambogia Gutta Linnéi, — Manstogana Gambogia Gaertner, — Stalagmites Gambogioides, Hypericum bacciferum et cayanense, die gröfstentheils in Ostindien, vorzüglich auf Siam und Ceylon heimisch sind. — Es kommt gewöhnlich in kleinen Kuchen oder Rollen, oder cylindrisch gewundenen Massen zu uns.

Nach dieser Analyse von Christison enthalten zwei Sorten von Siam und zwei Sorten von Ceylon sämmtlich Harz, Gummi, Fäcula, Faserstoff und Wasser, und zwar ist die von

---

*) Diese Annal. Bd. XXIV. S. 172.

Siam in Stangen vorkommende bedeutend reicher an Harz und Gummi, als jene in Kuchen; dagegen die in Ceylon in Stangen vorkommende, weniger reich an Harz, als die in Kuchen; beide haben jedoch einen gleichen Gehalt von Gummi.

Da das Harz im Vergleich mit den übrigen Bestandtheilen in überwiegend großer Menge vorhanden ist, und mithin als Hauptbestandtheil betrachtet werden muß, so wäre die in Kuchen vorkommende ceylonische Sorte, welche 75,5 pCt. enthält, die beste, wenigstens zu technischen Zwecken, z. B. zum Malen die geeignetste.

Ich habe mich in meiner jetzigen Untersuchung auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebig hauptsächlich mit der Ausmittlung der Eigenschaften des in den Lehrbüchern beschriebenen Harzes, so wie mit dem Verhalten desselben zu andern Körpern beschäftiget, zugleich aber auch das Wesen des in Wasser löslichen Antheiles des Gummi-Guttes — des Gummis näher studirt.

Wenn man feingepulvertes Gummi-Gutt mit absolutem Aether übergiefst, und ihn damit einige Zeit in Berührung läfst, so nimmt derselbe eine dunkelgelbe Farbe an, und es bleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine hyacinthrothe durchscheinende Masse in Gestalt eines Harzes zurück, das bei einer Temperatur, bei welcher längst aller Aether verflüchtigt seyn müfste, einen Antheil desselben mit einer gewissen Festigkeit zurückhält, und dadurch die Eigenschaft erhält klebrig zu seyn *), den es nur erst bei einer erhöhten Temperatur entläfst, wo es dann hart und brüchig wird.

Eigenschaften des Harzes.

In Aether äufserst leicht, etwas schwieriger in Alkohol löslich; diese alkoholische Lösung wird durch Ammoniak nicht

*) Diese Eigenschaft, welche mehrere Harze gemein haben, scheint im Allgemeinen noch nicht gehörig gewürdigt worden zu seyn.

gefällt — völlig unlöslich in Wasser, geruch- und geschmacklos. Gerieben stellt es ein schönes gelbes Pulver dar. In Aetzammoniak löst es sich beim Erwärmen zu einer tief hyacinthrothen Farbe auf, aus der es durch eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Ammoniak gefällt wird. Als besonders eigenthümlich erscheint, dafs es sich in concentrirter Aetzkalilauge selbst bei fortgesetztem Erwärmen nicht auflöst, dafs dagegen die Auflösung mit Leichtigkeit erfolgt, wenn dieselbe mit dem acht- bis zehnfachen an Wasser verdünnt wird (diese Lösung hat eine dunkelrothe Farbe); dafs ferner die verdünnte Lösung in Aetzkali und kohlensaurem Kali auf Zusatz einer concentrirten Lösung von Aetzkali und kohlensaurem Kali gefällt wird, und dafs dieser Niederschlag, der je nach dem Grade der Concentration wie der Flüssigkeit flockenartig oder gallertartig ist, sich in Wasser mit Leichtigkeit auflöst. — Aus dieser wässerigen Lösung wird das Harz durch Salzsäure in gelben Flocken wieder abgeschieden. — Die Lösung des Harzes in Ammoniak wird durch salpetersaures Silberoxyd bräunlich-gelb, durch neutrales essigsaures Bleioxyd gelblich-roth, durch basisch essigsaures Bleioxyd dunkel-orangefarben, durch Barytsalze ziegelroth, durch Eisenoxydulsalze braun, durch Zinnoxydulsalze schön gelb, durch schwefelsaures Kupferoxyd grün gefällt; der durch Fällen mit Silbersalz erhaltene Präcipität ist in überschüssig zugesetztem Ammoniak leicht löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zu einer rothen Flüssigkeit, so wie von Salpetersäure theilweise gelöst; aus ersterer durch Verdünnung wieder in modificirter Form gefällt.

Aus diesen Eigenschaften: dafs es kohlensaure Alkalien beim Sieden zerlegt, sich in verdünnter Aetzkalilauge leicht auflöst, dafs ferner die weingeistige Lösung sauer reagirt, die durch Ammoniak nicht gefällt wird —, dafs die aus der Ammoniakverbindung mit Silbersalz erhaltene Verbindung in überschüssigem Ammoniak löslich ist, geht auf's deutlichste hervor,

dafs das Harz den entschiedenen Character einer Säure besitzt, und zwar, da die verdünnte Lösung desselben in Aetzkali und kohlensaurem Kali durch eine concentrirte Lösung von Aetzkali und kohlensaurem Kali, so wie durch eine concentrirte Kochsalzlösung als eine in Wasser lösliche Verbindung gefällt wird, in die Klasse der fetten Säuren gehört.

Darstellung der neutralen Kaliverbindung.

Ich benutzte zur Darstellung derselben das bereits schon erwähnte Verhalten einer möglichst concentrirten Lösung der fetten Säure in Aetzkalilauge durch eine concentrirte Kalilauge gefällt zu werden. Es wurde daher eine Auflösung der Säure in verdünnter Kalilauge, nachdem dieselbe durch Abdampfen so-viel als möglich concentrirt worden war, mit einer stark concentrirten Kalilauge versetzt, wobei sich sogleich eine gallertartige, weiche pflasterähnliche Verbindung abschied, welche nachdem durch öfteres schnelles Abwaschen mit Wasser, der gröfste Theil des überschüssigen Aetzkalis entfernt war, und sich nun aufzulösen anfing, allein noch immer eine so grofse Menge freien Aetzkalis enthielt, dafs die Flüssigkeit nicht nur stark alkalisch reagirte, sondern auch einen heftig alkalischen Geschmack besafs. Um das überschüssige Aetzkali zu entfernen, versuchte ich unter geringer Erwärmung so lange kohlensaures Ammoniak hinzuzusetzen, bis nur noch eine schwache Entwicklung von Ammoniak wahrgenommen, und umgekehrt, auf Zusatz von Kali ebenfalls kein Ammoniak mehr entwickelt wurde, und ich glauben konnte, alles überschüssige Aetzkali in kohlensaures Kali auf diese Weise verwandelt zu haben. Die so erhaltene Verbindung reagirte wohl noch alkalisch, hatte aber ihren heftig alkalischen Geschmack fast gänzlich verloren; um das durch Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks auf das überschüssige Aetzkali gebildete kohlensaure Kali zu entfernen, behandelte ich die bei 100° C. getrocknete Verbindung mit ab-

solutem Alkohol, wobei alles kohlensaure Kali als unlöslich zurückblieb, während sich die Kaliverbindung mit Leichtigkeit löste; nachdem der Alkohol abdestillirt, und der Rückstand zur Trockne eingedampft worden war, blieb eine weiche, leicht zu malaxirende, nicht klebrige Masse zurück, welche in Bezug auf ihre äufsere Eigenschaften die gröfste Aehnlichkeit mit frisch bereitetem Jalappenharz theilte.

Eine andere, weniger umständlichere und insoferne zweckmäfsigere Methode, diese Kaliverbindung darzustellen, als man bei derselben die Umwandlung des Aetzkalis in kohlensaures Kali durch kohlensaures Ammoniak umgehen, und dabei sicherer seyn kann, eine völlig neutrale Verbindung zu erhalten, besteht in der Anwendung des kohlensauren Kalis, was ebenfalls die Eigenschaft besitzt, die Fettsäure zu lösen, und in der Eigenschaft der Kaliverbindung in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali unlöslich zu seyn.

Die gepulverte fette Säure wird mit einer ziemlich verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali übergossen, und so lange erwärmt, bis sich alles gelöst, und die dunkelrothe Lösung völlig klar und durchsichtig geworden ist; erfolgt die Auflösung nur schwierig, so ist entweder die Lösung des kohlensauren Kalis zu concentrirt, und mufs daher noch mit Wasser verdünnt werden, oder sie könnte möglicher Weise auch zu sehr verdünnt seyn, in welchem Falle man noch ein wenig einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali zusetzt; die Auflösung erfolgt übrigens leichter in sehr verdünnter Lösung des kohlensauren Kalis, als in einigermafsen concentrirter. — Die so erhaltene filtrirte Lösung wird durch Abdampfen concentrirt, wobei sich die gebildete Kaliverbindung, in dem Maafse als Wasser verdunstet und die Flüssigkeit sich concentrirt, zuerst in kleinen braunen Flocken am Rande des Gefäfses abscheidet; nach dem die ganze Flüssigkeit möglichst concentrirt worden ist, findet man, nach dem Erkalten derselben, alle

während dem Eindampfen umherschwimmenden einzelnen Theilchen zu einer gallertartigen zusammenhängenden Masse vereinigt, die sich kneten läfst, nach völligem Erkalten aber brüchig und fest wird; das Zusammentreten der einzelnen Theilchen zu einer zusammenhängenden Masse wird durch Zusatz einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali befördert, wenn man sie zu der bereits abgedampften Flüssigkeit setzt. — Diese Kaliverbindung wird, um alles überschüssige kohlensaure Kali daraus zu entfernen, mit absolutem Alkohol digerirt, wobei sich die neutrale Verbindung löst, und alles überschüssige, von der Fettsäure zur Kaliverbindung nicht in Anspruch genommene kohlensaure Kali zurückbleibt. Die durch Abdestillirung des Alkohols zurückbleibende Verbindung theilt alle äufsere Eigenschaften der nach der früheren Methode erhaltenen. Sie ist in Wasser leicht löslich — stellt eine völlig neutrale Verbindung dar; bei der Prüfung ihrer Alkalinität durch Curcumapapier scheint zwar dasselbe eine braunrothe Farbe anzunehmen, die jedoch von der dunkelbraunen Färbung der gelösten Verbindung herrührt, nicht aber als Wirkung einer alkalischen Reaction anzusehen ist, indem diese Färbung nur auf der Oberfläche des Papieres Statt findet, und durch Waschen mit Wasser die ursprüngliche Farbe des Curcumapapiers wieder hergestellt werden kann. Ihre Löslichkeit in Alkohol geht aus der Art der Darstellung derselben hervor.

Wird eine concentrirte Lösung der Kaliverbindung mit einer gesättigten Kochsalzlösung vermischt, so wird daraus wieder eine gallertartige Verbindung, die entsprechende Natronverbindung als zusammenhängende Masse abgeschieden; wendet man hingegen eine schwächere Kochsalzlösung an, so scheidet sich dieselbe nicht als zusammenhängende Masse, sondern in der Form gallertartiger Flocken aus, die aber, bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit, durch Abdampfen, wenn sich Kochsalz abzuscheiden anfängt, sich zu einer zusammenhängen-

den Masse vereinigen; es findet also die Abscheidung derselben unter denselben Bedingungen Statt, die erforderlich sind bei der Bereitung der gewöhnlichen Seife aus der Kaliverbindung durch Kochsalz, die Natronverbindung zu erhalten, indem so lange eine Theilung des Wassers in die Kochsalzlösung und in die entstandene Natronverbindung eintritt, bis beim Concentriren der Flüssigkeit so viel Wasser verdunstet ist, dafs das Kochsalz, um um sich in aufgelöstem Zustande zu erhalten, der Natronverbindung den gröfsten Antheil Wasser entzogen hat, wodurch jene vollständig abgeschieden wird. — Auch hieraus ergiebt sich wieder die Aehnlichkeit des Harzes mit den fetten Säuren, die fast ohne Ausnahme durch Kochsalz als Natronverbindung abgeschieden werden.

Dafs durch Versetzen der Kaliverbindung mit Kochsalzlösung die Natronverbindung gefällt wird, dafür sprechen folgende Versuche:

Nachdem die durch Zersetzung mit Kochsalz erhaltene Verbindung durch öfteres rasches Uebergiefsen mit Wasser von der ihr adhärirenden Kochsalzlauge gröfstentheils befreit war, wurden ungefähr zwei Grammen derselben in einem Platintiegel verkohlt, und die rückständige Masse so lange erhitzt, bis sie vollkommen in's Schmelzen gekommen war; nach dem Erkalten mit Wasser übergossen, löste sich der Rückstand vollkommen darin auf; die concentrirte Lösung bräunte Curcuma und hatte einen stark alkalischen Geschmack; ein Theil der Lösung mit Weinsäure versetzt, erzeugte nach längerem Umrühren keine Absonderung von Weinstein, und nur nach 12stündigem Stehen konnten einige abgeschiedene Krystalle von Weinstein wahrgenommen werden, die aber in Vergleich mit der Menge des bei der Verkohlung zurückgebliebenen, in Wasser gelösten Rückstandes, so wie mit der stark alkalischen Reaction der Flüssigkeit, keinesweges in Verhältnifs stunden, und daher als von dem in der Masse selbst, noch in geringer Menge enthaltenen, durch die

Zersetzung entstandenen Chlorkalium herrührend, betrachtet werden müssen. — Ein Platindraht mit einem Tropfen dieser wässerigen Lösung befeuchtet, färbte die äufsere Löthrohrflamme stark gelb. Um diesen Versuch einer Controle zu unterwerfen, behandelte ich einen nur geringen Theil der Kaliverbindung ganz auf ähnliche Weise, und ich erhielt durch Weinsäure aus der ebenfalls ungefähr auf gleichen Grad concentrirten Flüssigkeit sogleich einen bedeutenden Niederschlag, und um zu prüfen, wie weit die Wirkung der Weinsäure auf Kali gehe — setzte ich ungefähr sechs Drachmen Wassers einen Tropfen concentrirtes kohlensaures Kali hinzu, wo ich nach längerem Stehen der Mischung mit Weinsäure, einige abgeschiedene Krystalle von Weinstein beobachtete, deren Quantität nicht gröfser war, als diejenige, welche sich bei der oben angeführten Prüfung der durch Zersetzen mit Kochsalz erhaltenen Verbindung abgeschieden hatten; hieraus glaube ich also mit Recht folgern zu dürfen, dafs durch Vermischen der Kaliverbindung mit Kochsalz die entsprechende Natronverbindung gebildet würde, und um so mehr, da ich der gröfseren Sicherheit wegen diese Versuche öfters wiederholte und aus ihnen immer dasselbe Verhalten erfuhr.

Wendet man beim Fällen der Kaliverbindung ein nicht von allem Kalkgehalte durch Waschen oder Umkrystallisation befreites Kochsalz an, so eignet sich die fette Säure zuerst allen Kalkgehalt des Kochsalzes an; es entsteht die fettsaure Kalkverbindung, die um so mehr beträgt, je mehr Kalksalz in dem Kochsalz enthalten, und je gröfser die Quantität der Kochsalzlösung und die Concentration derselben ist, die man zur Fällung anwendet; erst nachdem aller Kalkgehalt auf diese Weise als fettsaurer Kalk gefällt ist, vereinigt sich eine andere Portion Fettsäure, die nicht an Kalk gebunden worden ist mit dem Natron des Kochsalzes, um die Natronverbindung zu bilden, die aber nicht, wie bei der Anwendung eines kalkfreien Kochsalzes,

sich als zusammenhängende gallertartige Masse abscheidet, sondern in Gestalt gallertartiger Flocken, vermischt mit der ebenfalls flockenartig gefällten Kalkverbindung niederfällt; ist die entsprechende Kalkverbindung nur in geringer Menge vorhanden, so kann durch Erwärmen bis zum Sieden der Mischung die Natronverbindung dennoch als zusammenhängende gallertartige Masse erhalten werden; bei der Anwendung eines sehr kalkhaltigen Kochsalzes, wird die Kaliverbindung fast gänzlich in die Kalkverbindung umgesetzt, und man erhält einen gelblichrothen flockigen Niederschlag, von dem durch Kochen mit Wasser fast gar nichts gelöst wird. — Am reinsten erhält man jedoch die Natronverbindung, wenn man die Darstellungsweise der Kaliverbindung befolgt und anstatt des kohlensauren Kalis kohlensaures Natron anwendet. — Die reine Natronverbindung ist in ihrem äufseren Ansehen von der Kaliverbindung nicht unterscheidbar, sie scheint jedoch einen etwas mehr messingähnlichen metallifchen Glanz zu besitzen, als die Kaliverbindung und löst sich in Wasser mit fast ebenso grofser Leichtigkeit auf; sie färbt die äufsere Löthrohrflamme stark gelb.

Beim Verbrennen der durch Ausziehen mit Aether gewonnenen Fettsäure auf einem Platinblech hinterläfst dieselbe einen kaum wägbaren Ueberzug einer weifsen Asche, welche nach vorgenommener Untersuchung derselben nur Kalk enthält; die durch Fällen der *Kali*verbindung mittelst Salzsäure erhaltene Fettsäure hinterläfst beim Verbrennen einen um ein weniges bedeutenderen Rückstand, als die durch blofses Ausziehen des Gummi-Gutt's durch Aether gewonnene, was offenbar von einem durch Waschen nicht zu entfernenden Kaligehalt herrührt. Die aus der Lösung in Ammoniak durch überschüssige Salzsäure gefällte Fettsäure hinterläfst beim Verbrennen auf Platinblech keinen Rückstand mehr; und ist also, als von jeder fremden Beimengung befreit zu betrachten.

Für die Wahrscheinlichkeit, dafs die aus der ammoniakali-

schen Lösung durch eine stärkere Säure gefällte Fettsäure ein Hydrat sey, spricht der Umstand, dafs, nachdem dieselbe längere Zeit einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt gewesen, und sie zu einer undurchsichtigen plastischen nicht brüchigen Masse geschmolzen war, beim Erwärmen in einer etwas höheren Temperatur noch eine bedeutende Menge Wasser entwich, sie dann anfing dünnflüssiger, und nach dem Erkalten durchscheinend und brüchig zu werden, und alle diejenigen Eigenschaften annimmt, welche die oben beschriebene, durch Ausziehen des Gummi-Gutt's mit Aether gewonnene, besitzt.

Dieselbe in freiem Zustande der Elementaranalyse unterworfen, lieferte bei zwei Verbrennungen mit Kupferoxyd folgende procentische Zusammensetzung:

	I.		II.
Kohlenstoff	71,87	—	72,22
Wasserstoff	7,06	—	7,41
Sauerstoff	21,07	—	20,37
	100,00	—	100,00.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes und Entwicklung der Formel für die Säure wurde das Silber, Blei und Barytsalz der Analyse unterworfen.

A. *Silbersalz.* — Dasselbe wurde durch Fällen der Ammoniakverbindung mittelst salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Kalt gefällt erscheint es als ein schmutzig gelber, etwas schleimiger Niederschlag, der als solcher nur schwierig ausgewaschen werden kann; das Waschwasser ist schwach gelb gefärbt, was von dem Umstande herrührt, dafs das Silbersalz in Wasser nicht völlig unlöslich ist; wenn durch Waschen alles überschüssige salpetersaure Silberoxyd aus dem Niederschlage entfernt ist, so erzeugt Salzsäure nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit einen schwachen Niederschlag in dem Waschwasser, indem dieselbe erst nach einiger Zeit eine Zersetzung der in dem Wasser gelösten Silberverbindung veranlafst. Der

so erhaltene Silberniederschlag läfst sich kochen, wobei er seine gallertartige Beschaffenheit verliert und flockig wird, ohne sich im geringsten zu zersetzen; er kann alsdann leichter ausgewaschen werden; getrocknet stellt er ein leicht zerreibliches leichtes Pulver von schwach bräunlich gelber Farbe dar; das zur Analyse verwendete Silbersalz war durch Fällen der kochenden, wenig Ammoniak im Ueberschufs enthaltenden Ammoniakverbindung mittelst salpetersaurem Silberoxyd dargestellt worden.

I. 0,276 der so erhaltenen Silberverbindung gaben nach dem Glühen 0,127 metallisches Silber, die entsprechen = 0,136 Silberoxyd.

II. 0,689 Substanz gaben 0,124 metallisches Silber, = 0,129 Silberoxyd. Diefs entspricht in 100 Th.:

	I.		II.
Säure	81,27	—	81,28
Silberoxyd	18,73	—	18,72
	100,00	—	100,00.

Mit dem Aequivalent des Silberoxyds verbinden sich daher nach I. 6297, nach II. 6300 Fettsäure.

B. *Bleiverbindung.* — Durch Fällen der in geringer Menge Ammoniak im Ueberschufs enthaltenden Ammoniakverbindung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd.

Die ohne Anwendung von Wärme gefällte Verbindung bildet einen röthlichen Niederschlag, der wie die Silberverbindung eine gallertartige Beschaffenheit besitzt und defswegen das Auswaschen mit Wasser erschwert. Das Waschwasser ist durchaus ungefärbt und es tritt nach längerem fortgesetztem Waschen ein Zeitpunkt ein, bei welchem durch Schwefelsäure oder kohlensaure Alkalien nicht mehr die geringste Spur Bleioxyd nachgewiesen werden kann, was beweist, dafs dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur als in Wasser fast absolut unlöslich erscheint. Beim Kochen mit Wasser verliert dieser Niederschlag seine kleisterartige Beschaffenheit, wird flockig, ohne sich zu zersetzen; in

diesem Zustande ist er leichter auszuwaschen. Das nach dem Kochen und Absetzen des Niederschlags sich über demselben befindliche Wasser ist ebenfalls ganz ungefärbt. Getrocknet und zerrieben, stellt es ein leichtes, ziegelrothes, etwas ins gelbliche fallendes Pulver dar. Um mir diese Verbindung in gröfstem Zustande der Reinheit zu verschaffen, versuchte ich eine Lösung der Fettsäure in absolutem Alkohol zu fällen mit einer in absolutem Alkohol bewirkten Lösung von Bleizucker; allein es entsteht beim Vermischen beider kein Niederschlag, indem aus diesem, so wie aus dem directen Versuche, die aus der wässrigen Lösung gefällte Bleiverbindung in absolutem Alkohol zu lösen, sich ergab, dafs dieselbe, obschon nicht in großer Menge, in Alkohol löslich ist; enthält der Alkohol nur geringe Mengen Wassers, so löst er entweder gar nichts oder nur äufserst wenig davon auf; ebenso kann aus der Lösung der Bleiverbindung in absolutem Alkohol auf Zusatz von wenig Wasser, schon der gröfste Theil derselben, auf Zusatz von mehr Wasser alles darin aufgelöste vollständig gefällt werden. Da nun durch Wasser zugleich auch die in Alkohol gelöste Fettsäure gefällt wird, so kann ebengenanntes Verfahren zur Reindarstellung der Bleiverbindung nicht angewandt werden. — Auch wird die aus der wässrigen Lösung der fettsauren Ammoniakverbindung durch neutrales essigsaures Bleioxyd erhaltene Bleiverbindung, nachdem dieselbe getrocknet und in absolutem Alkohol gelöst worden, durch concentrirte, oder selbst wenig verdünnte Schwefelsäure nicht in schwefelsaures Bleioxyd zersetzt; bei Zusatz von mehr Wasser erfolgt jedoch eine Fällung von theils fettsaurem, theils schwefelsaurem Bleioxyd.

Die bei 100° C. getrocknete zu den folgenden Atomgewichtsbestimmungen verwendete Bleiverbindung wurde durch Fällen der kochenden fettsauren Ammoniakverbindung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd erhalten.

I. 0,724 Grm. Substanz gaben 0,250 Bleioxyd.

II. 0,604 derselben Substanz gaben 0,208 Bleioxyd.

Diefs giebt in 100 Th.:

	I.		II.
Säure	65,47	—	65,57
Bleioxyd	34,53	—	34,43
Atomgewicht der Säure	2643	—	2654.

C. *Barytverbindung.* — Wurde ganz auf dieselbe Weise, wie das Blei und Silbersalz erhalten. — Durch Fällen des fettsauren Ammoniaks mittelst Chlorbarium.

Kalt gefällt bildet sie einen voluminösen, schleimigen, dunkelziegelrothen Niederschlag, der nur schwierig ausgewaschen werden kann; das Waschwasser ist schwach gelblich, opalisirend, obgleich es kein fettsaures Ammoniak mehr enthält und durch salpetersauren Baryt nicht mehr gefällt wird; Schwefelsäure erzeugt hingegen in demselben einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt; es ist daher die Barytverbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser löslich; um einen Anhaltspunkt für das Auswaschen der Verbindung zu besitzen, wendet man bei der Darstellung derselben zweckmäfsiger Chlorbarium anstatt des salpetersauren oder essigsauren Baryts als Fällungsmittel an, indem man hier das Waschwasser auf Chlor prüfen kann, und man die Prüfung desselben auf Baryt durch Schwefelsäure, der Löslichkeit der Verbindung wegen, umgehen mufs.

Ist die Verbindung hinlänglich mit Wasser ausgewaschen, so erzeugt salpetersaures Silberoxyd in demselben augenblicklich keinen Niederschlag; erst nach einigem Stehen scheidet sich fettsaures Silberoxyd ab, gebildet durch wechselseitige Zersetzung des fettsauren Baryts und salpetersauren Silberoxyds, was beweist, dafs die Silberverbindung, obwohl ebenfalls in Wasser löslich, dennoch schwerer löslich ist, als die Barytverbindung; es ist demnach von den drei beschriebenen Salzen die Barytverbindung die löslichste.

Versucht man die Ammoniakverbindung durch Chlorbarium kochend zu fällen, so erhält man verhältnifsmäfsig eine nur sehr geringe Menge eines Niederschlages, indem der gröfste Theil der Verbindung in kochendem Wasser gelöst bleibt, und sich nach dem Erkalten, je nach der Concentration der Flüssigkeit, nur wenig oder gar nichts daraus abscheidet; es nimmt dabei der Niederschlag, der vorher eine röthliche Farbe besafs, eine tiefgelbe Farbe, und eine so feinkörnige Beschaffenheit an, dafs er fast gänzlich die Poren des Filters verstopft und das Auswaschen dadurch unmöglich macht; der auf kaltem Wege gefällte und getrocknete Niederschlag ist etwas weniger röthlich gefärbt, als die Bleiverbindung und löst sich in absolutem Alkohol beim Erwärmen fast ebenso leicht als in Wasser auf; durch Wasser wird die Verbindung aus der alkoholischen Lösung nicht gefällt, indem sie ja selbst in Wasser löslich ist. Setzt man zu der Lösung derselben in absolutem Alkohol einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so entsteht nach einiger Zeit, oder beim Erwärmen sogleich ein geringer leichtflockiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen zum Glühen verkohlt, und in Chlorwasserstoffsäure gelöst, durch Schwefelsäure seinen Gehalt an Baryt zu erkennen giebt; und da die Lösung des geglühten Rückstandes in Chlorwasserstoffsäure vollständig geschieht, nur aus fettsaurem Baryt besteht. Beim Verdünnen des Gemisches der alkoholischen Lösung und Schwefelsäure mit Wasser, fällt fettsaurer und schwefelsaurer Baryt nieder und die abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos und ohne allen Gehalt an Baryt.

Zur Atomgewichtsbestimmung wurde die *kalt* gefällte, durch Zersetzung der Ammoniakseife mittelst Chlorbarium erhaltene, bei 100° C. getrocknete Verbindung verwendet.

I. 0,563 Grm. Substanz gaben nach fortgesetztem Glühen = 0,078 kohlensauren Baryt, = 0,058 Baryt.

II. 0,659 Grm. derselben Substanz gaben 0,104 schwefelsauren Baryt, = 0,068 Baryt.

Diefs entspricht in 100 Th.:

	I.		II.
Säure	89,70	—	89,69
Baryt	10,30	—	10,31
Atomgewicht der Säure	8331	—	8320.

Vergleicht man die Mengen der Säure, welche sich mit den Aequivalenten des Silberoxyds, des Baryts und des Bleioxyds, verbunden finden, miteinander:

Säure im Silberoxydsalz.		Säure im Bleioxydsalz.		Säure im Barytsalz.
6300	—	2640	—	8320

so wird man finden, dafs sich diese Mengen verhalten, wie 2 : 5 und 4 : 3 und dafs, wenn man die Menge der mit einem Aequivalente Silberoxyd verbundenen Fettsäure als Einheit annimmt, oder von ihr ausgeht, dieselbe zweimal genommen sehr nahe der Zahl entspricht, welche mit einem Aequivalent Bleioxyd verbunden ist, die darin enthaltene Menge Fettsäure fünfmal genommen:

Säure mit 1 Aeq. Silberoxyd verbunden 2mal genommen	Säuren mit 1 Aeq. Bleioxyd verbunden 5mal genommen
= 13200	= 12600

und dafs die Menge der Säure, welche sich mit einem Aequivalent Silberoxyd verbindet, viermal genommen, gleich ist der Menge der Säure, die sich mit einem Aequivalente Baryt verbindet, dreimal genommen.

Säure mit 1 Aeq. Silberoxyd verbunden 4mal genommen	Säure mit 1 Aeq. Baryt verbunden 4mal genommen
= 25200.	= 24960.

Die hier stattfindende Differenz der aufgestellten Zahlen hat ihren Grund in der höheren Zahl des Atomgewichtes.

Nimmt man die Menge der mit 1 Aeq. Bleioxyd verbundenen Säure, 5mal genommen, zweimal = 26400, so erhält man die Gröfse für die Menge der mit einem Aequivalente Silberoxydes verbundenen Säure, viermal genommen = 25200.

oder die Gröfse der mit einem Aequivalente Baryt verbundenen Säure, dreimal genommen = 24960.

Es ist demnach (die Menge der mit einem Aequivalente Silberoxydes verbundenen Fettsäure, als Einheit angenommen), — die Menge der Säure, die mit einem Aequivalente Bleioxyd verbunden, 2½mal, die mit 1 Aeq. Baryt verbundene, 1½mal so grofs, welche Verhältnisse und Umstände beweisen, dafs diese Säure eine mehrfach basische ist; in deren basischen Verbindungen jedoch, wie die Elementaranalyse beweist, die zur Sättigung der überschüssigen Aequivalente Basis nöthige Menge Säure nicht vertreten ist durch ihre Aequivalente an Wasser.

Bei der Verbrennung der Salze mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten:

A. *Silbersalz.* — I. 0,361 des bei 100° C. getrockneten Silbersalzes gaben = 0,767 Kohlensäure und 0,198 Wasser.

II. 0,409 Substanz gaben 0,876 Grm. Kohlensäure und 0,215 Grm. Wasser.

III. 0,190 Grm. Substanz gaben 0,404 Kohlensäure und 0,106 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Th. der Säure:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	72,11	—	72,67	—	71,61
Wasserstoff	7,14	—	6,96	—	7,09
Sauerstoff	20,37	—	20,37	—	21,30
	100,00	—	100,00	—	100,00.

B. *Bleisalz.* — I. 0,672 Grm. des Bleisalzes gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 1,135 Kohlensäure und 0,275 Wasser.

II. 0,597 Substanz gaben 1,020 Kohlensäure und 0,256 Wasser.

III. 0,275 Grm. Substanz gaben 0,466 Kohlensäure und 0,118 Wasser.

Diefs entspricht in 100° Theilen berechnet nach dem Atomgewicht der Säure im Bleisalz = 2643:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	71,14	—	72,12	—	70,72
Wasserstoff	6,82	—	7,16	—	7,18
Sauerstoff	22,04	—	20,72	—	22,10
	100,00	—	100,00	—	100,00.

C. *Barytsalz.* — I. 0,368 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,216 Wasser.

II. 0,440 Grm. Substanz gaben 1,048 Kohlensäure (inclusive derjenigen Menge, welche beim Verbrennen als kohlensaurer Baryt zurückbleibt) und 0,264 Wasser.

III. 0,298 Substanz gaben 0,708 Kohlensäure (inclusive der mit dem Baryt zurückbleibenden) und 0,175 Wasser.

IV. 0,251 Grm. Substanz gaben 0,149 Wasser.

Bei Analyse I. und IV. ging der Kohlenstoff verloren.

Diefs entspricht in 100 Th.:

	I.		II.		III.		IV.
Kohlenstoff	„	—	72,66	—	73,04	—	„
Wasserstoff	6,95	—	7,34	—	7,11	—	7,00
Sauerstoff	„	—	20,00	—	19,85	—	„
			100,00	—	100,00.		

Bei der Vergleichung des Wasserstoffs in sämmtlichen vorliegenden Analysen findet durchschnittlich eine constante Gröfse statt, woraus hervorgeht, dafs in der Bleiverbindung, die auf ein Aequivalent Säure (der Silberverbindung, von der ich hier ausgehe) $2\frac{1}{2}$ Aequivalente Bleioxyd, und in der Barytverbindung, die auf 2 Aequivalente Säure $1\frac{1}{2}$ Aeq. Baryt enthält, in ersterer, die fehlenden zur Sättigung nöthigen $1\frac{1}{2}$ Aequivalente Säure und in letzterer das fehlende halbe Aequivalent Baryt nicht ersetzt ist, durch die entsprechende Menge Aequivalente an Wasser.

Ich habe für die Säure im Silbersalz folgende Formel entwickelt, die zugleich auch passende Verhältnisse für das Blei- und Barytsalz darbietet:

			in 100 Th.:
60 At. Kohlenstoff	. . . .	4551,14	— 73,5
70 „ Wasserstoff	. . . .	436,78	— 7,0
12 „ Sauerstoff	. . . .	1200,00	— 20,5
		6187,92	— 100,0.

Die Constitution der analysirten Verbindungen wäre hiernach folgende:

Silbersalz	$C_{60}\ H_{70}\ O_{12} + Ag\ O.$
Bleisalz	$2\ C_{60}\ H_{70}\ O_{12} + 5\ Pb\ O.$
Barytsalz	$4\ C_{60}\ H_{70}\ O_{12} + 3\ Ba\ O.$

Johnston fand für das Gummiguttharz (Philos. Transact. 1839.) im unverbundenen Zustande, in 100 Th.:

Kohlenstoff	71,70
Wasserstoff	7,03
Sauerstoff	21,27

worauf er die Formeln $C_{40}\ H_{46}\ O_{9}$ und $C_{48}\ H_{56}\ O_{10}$ berechnet. Die erstere Formel, als die wahrscheinlichere angenommen, ergeben sich für die Constitution der von ihm analysirten Verbindungen des Gummiguttharzes mit Metalloxyden, nachstehende Verhältnisse, worin $\overline{G} = C_{40}\ H_{46}\ O_{9}$:

		Oxydgehalt gefunden.	Oxydgehalt berechnet.
Silbersalze	$\overline{G} + Ag\ O$	— 28,76	— 25,94
„	$2\ \overline{G} + Ag\ O$	— 15,47	— 14,90
„	$3\ \overline{G} + Ag\ O$	— 9,90	— 10,22
Bleisalze	$2\ \overline{G} + Pb\ O$	— 14,77	— 14,40
„	$3\ \overline{G} + 2\ Pb\ O$	— 19,46	— 18,32
„	$\overline{G} + 3\ Pb\ O$	— 49,23	— 50,23
Kupfersalze	$\overline{G} + Cu\ O$	— 10,84	— 10,68
„	$\overline{G} + 2\ Cu\ O$	— 18,95	— 19,31
„	$2\ \overline{G} + 3\ Cu\ O$	— 14,66	— 15,21
Zinksalz	$\overline{G} + Zn\ O$	— 10,97	— 10,83
Kalksalz	$3\ \overline{G} + 2\ Ca\ O$	— 6,11	— 5,72

Untersuchung des nach dem Ausziehen des Gummi-Guttes mit Aether zurückbleibenden Rückstandes.

Nachdem so oft mit Aether ausgezogen worden war, dafs derselbe noch kaum gelblich gefärbt und beim Abdampfen nur Spuren des Aufgelösten hinterliefs, wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Dieser Rückstand stellt nach dem völligen Erschöpfen mit wasserfreiem Aether eine dem Kleber ähnliche Masse dar; Alkohol zieht bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig aus und ist nach längerem Stehen nur schwach gefärbt; bis zu seinem Siedpunkte erhitzt, oder längere Zeit bei Digestionswärme damit in Berührung gelassen, färbt er sich dunkler gelb; der beim Abdestilliren desselben hinterbliebene Rückstand, stellt bei 100° C. getrocknet, ein klebriges, feuchtes, rothbraunes Extract dar, das sich mit Leichtigkeit in Wasser löst. Die mit Wasser verdünnte alkoholische, oder auch rein wässrige Lösung giebt mit essigsaurem und basisch essigsaurem Bleioxyd keine Niederschläge; beim Versetzen dieser mit essigsaurem Bleioxyd vermischten Flüssigkeit mit Ammoniak entsteht eine Trübung und nach einiger Zeit ein Niederschlag: die Lösung in absolutem Alkohol wird durch Wasser nicht gefällt; es unterscheidet sich dieser von dem in dem Gummi-Gutte enthaltenen Gummi durch seine Löslichkeit in Alkohol, von der durch Aether ausziehbaren fetten Säure, durch seine Löslichkeit in Wasser; er ist verhältnifsmäfsig nur in geringer Menge in dem Gummi-Gutt enthalten.

Untersuchung des nach dem Ausziehen mit Aether und Alkohol hinterbliebenen Rückstandes.

Der durch öfteres Ausziehen mit Alkohol erschöpfte Rückstand, wurde mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, wobei er nur wenige sand- und holzartige, bei der Einsammlung des Gummi-Guttes eingemischte Theile hinterliefs. Diese Lösung konnte, ihrer schleimigen Beschaffenheit wegen, nur schwierig filtrirt werden;

sie wurde daher mit vielem Wasser verdünnt, um die darin suspendirten Theilchen absetzen zu lassen, worauf sie ganz klar durch einen Heber abgenommen und durch Eindampfen bis zu 8 — 10 Unzen concentrirt wurde. — Ein Theil dieser braungefärbten Flüssigkeit wird, mit dem zweifachen Volumen an Alkohol vermischt, gefällt. — Mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt, aus dem durch einige Tropfen Aetzkali das Kupferoxyd gefällt worden war, änderte sich die blaue Farbe des Kupferoxydhydrats beim Kochen nur in eine grünliche um, ohne zu Kupferoxydul oder metallischem Kupfer reducirt zu werden. Durch essigsaures Bleioxyd wird dieselbe gallertartig getrübt.

Um mir das darin gelöste Gummi in reinstem Zustande zu verschaffen, wurde die noch weiter eingedampfte Flüssigkeit mit absolutem Alkohol gefällt, und der schleimig, bräunlich weifse Niederschlag so oft mit Weingeist digerirt und ausgewaschen, bis letzterer nicht mehr gefärbt war; das so erhaltene Gummi stellt bei 100° C. vollkommen getrocknet, in fein zerriebenem Zustande ein weifses, schwach gelblich gefärbtes Pulver dar.

Bei der Verbrennung desselben mit Kupferoxyd erhielt ich in zwei Analysen folgende übereinstimmende Resultate.

I. 0,225 der bei 100 C. getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,360 Kohlensäure und 0,135 Wasser.

II. 0,376 Grm. Substanz gaben 0,614 Kohlensäure und 0,214 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Th.:

	I.		II.
Kohlenstoff	44,00	—	44,94
Wasserstoff	6,22	—	6,11
Sauerstoff	49,78	—	48,95
	100,00	—	100,00

Aus beiden Resultaten geht hervor, dafs dieser Stoff die elementarische Zusammensetzung der Stärke oder des wasserfreien Zuckers besitzt, wie aus folgender Zusammenstellung durch Vergleichung ersehen werden kann.

		Gummi des Gummi-Guttes.		Arabisches Gummi.		Stärke oder wasserfreier Rohrzucker.
				berechnet.		berechnet.
C	=	44,94	—	42,58	—	44,91
H	=	6,11	—	6,37	—	6,11
O	=	48,95	—	51,05	—	48,98
		100,00	—	100,00	—	100,00.

Diese procentische Zusammensetzung veranlafste mich zu untersuchen, ob dieses Gummi durch Behandeln mit Salpetersäure in Schleimsäure oder durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker übergeführt werden kann.

a) Ungefähr zwei Grammen wurden mit zwei Theilen mäfsig concentrirter Salpetersäure so lange in gelindem Kochen erhalten, bis alle Gasentwicklung aufgehört hatte; alles Gummi war vollkommen zu einer gelblichen schleimigen Flüssigkeit gelöst. Nach dem Verdampfen bis zur Trockne von aller überschüssigen Salpetersäure befreit, löste sich der Rückstand zwar, doch schwierig, in kochendem Wasser auf; allein nach wiederholtem Eindampfen der Flüssigkeit schied sich beim Erkalten derselben ein krystallinisches Pulver aus, welches einen schwach sauren, dem Cremor tartari nicht unähnlichen, Geschmack besafs, und nach öfterem Uebergiefsen mit Wasser völlig weifs wurde.

Eine durch längeres Kochen mit Wasser bereitete Lösung dieses schwer löslichen weifsen Pulvers gab folgende Reactionen:

Mit Ammoniak übersättigt entstand auf Zusatz von Chlorcalcium sogleich kein Niederschlag; nach längerem Stehen schie-

den sich weifse Flocken ab, die mit gefälltem oxalsaurem Kalk keine Aehnlichkeit zeigten.

Beim Versetzen einer siedendheifs gesättigten Lösung des Pulvers in Wasser mit Ammoniak schieden sich nach einiger Zeit einige wenige Krystalle ab.

Salpetersaurer und salzsaurer Baryt wurden in Gestalt eines weifsen Pulvers, Bleioxydsalz als ein weifses in Wasser unlösliches Pulver gefällt.

Aus diesen Reactionen, die mit jenen der Schleimsäure vollkommen übereinstimmen, hauptsächlich aber aus dem Umstande, dafs das Product, entstanden durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Gummi des Gummi-Guttes als ein in Wasser schwerlösliches Pulver auftritt, geht hervor, dafs dasselbe nur Schleimsäure ist, indem die, möglicher Weise unter diesen Bedingnissen erzeugt werden könnende Oxalsäure, oder Zuckersäure, besonders letztere, in Wasser sehr leicht löslich sind.

Als ich dieses Gummi wiederholt mit Salpetersäure behandelte, und die kochendheifs gesättigte Auflösung der Schleimsäure in Wasser *schnell* zur Trockenheit abdunstete, erhielt ich eine gelbliche, braune, zähe Masse, welche die von Malaguti beschriebene Metaschleimsäure oder Brenzschleimsäure ist, welche sich mit gröfserer Leichtigkeit in Wasser zu einer stärker sauer reagirenden Flüssigkeit löste.

b) *Behandlung des Gummis mit verdünnter Schwefelsäure.*

Ein anderer Theil wurde mit durch Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser 10—12 Stunden lang, anhaltend im Kochen erhalten, wobei eine Probe der Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volumen an Alkohol vermischt nur noch schwach getrübt wurde; die nach dem Sättigen der Schwefelsäure mit kohlensaurem Kalke vom Gyps abfiltrirte Flüssigkeit war rothbraun gefärbt, und hatte einen kaum süfslichen Geschmack; sie wurde durch Abdampfen concentrirt, und nach dem Erkalten von dem

sich noch abgeschiedenen Gypse durch Filtration getrennt, alsdann das Filtrat im Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Alkohol digerirt. Es färbte sich hierbei der Alkohol stark rothbraun, und es blieb nochmals eine geringe Quantität Gyps zurück. Nach dem Verdunsten des Alkohols im Wasserbade hinterliefs derselbe eine syrupartige braunrothe Materie, die einen auffallend süfsen Geschmack besafs.

Dieser so erhaltene Zucker verdünnt und mit Hefe versetzt, ging nicht in Gährung über.

Die Fettsäure des Gummi-Guttes ist es, die ihm hauptsächlich die schön gelbe Farbe ertheilt, und durch die es in der Malerei geschätzt ist.

Beim Anrühren desselben mit Wasser entsteht eine Art Emulsion, indem das Wasser das Gummi und den darin in geringer Menge enthaltenen röthlich-braunen Farbestoff zu einem Schleime löst, in welchem jene in feinzertheiltem Zustande suspendirt bleibt.

Aus dieser Untersuchung geht schliefslich hervor, dafs das sogenannte Harz des Gummi-Guttes, entgegen den früheren Untersuchungen, sich wie eine fette Säure verhält, ferner, dafs in demselben eine geringe Menge eines eigenthümlich rothgelben, in Wasser und Alkohol löslichen Farbestoffes enthalten und zugleich eine gröfsere Menge eines gummiartigen, die Zusammensetzung des Stärkmehls besitzenden Stoffes vorhanden ist, welcher durch Schwefelsäure in nicht gährungsfähigen Zucker umgebildet wird.

Nachtrag.

Herr Professor **Liebig** hatte die Gefälligkeit, als er von seiner Reise, welche er im vergangenen Herbste nach England unternommen hatte, zurückkam, mir zwei Sorten Gummi-Gutt,

welche er von Hrn. Prof. Christison erhielt, zu übergeben, um ihre procentische Zusammensetzung zu ermitteln. Die eine (Nro. I.) war mit der Aufschrift: »Feinstes Siamesisches Röhren-Gummi-Gutt aus Singapore von einem Muster, das niemals in den Handel kam,« — versehen; sie hatte ihrem Aeufsern nach ein sehr reines Aussehen, war von rein bräunlich-gelber Farbe, stellte gerieben ein hochgelbes, dem Chromgelb nicht unähnliches Pulver dar, besafs einen glänzenden Bruch, und verrieth überhaupt, dafs beim Einsammeln des Saftes die gröfste Sorgfalt und Reinlichkeit verwendet worden seyn mufste; die andere (Nro. II.) mit der Aufschrift versehen: »Ceylonisches Gummi-Gutt, wie es von den Eingebornen für den Ceylonischen Handel zubereitet wird; im Europäischen Handel wird diese Sorte niemals angetroffen,« — war leicht, porös, von schmutzig grau-gelber Farbe; muscheligem und wenig glänzendem Bruche; ihr Aeufseres verrieth, dafs darin viel verunreinigende Theile enthalten seyn mufsten, wie dies auch bei Vergleichung der nachfolgenden Analysen zu ersehen ist.

	Analyse zu Nro. I.		Analyse zu Nro. II.
In Aether lösliche Fett-Säure	= 79,794	—	78,841
In Alkohol u. Wasser löslicher Farbestoff	= 0,573	—	4,030
Gummi	= 19,519	—	12,595
Satzmehl	= 0,114	—	4,534
	100,000	—	100,000.

NB. Das Satzmehl von Nro. II. bestand gröfstentheils aus kleinen schmutzigen Holztheilchen, Staub und Sandkörnchen.

Ueber Reiset's Bemerkungen zu der neuen Methode der Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen, so wie über den Antheil des Stickstoffs der Atmosphäre an vorgeblichen Ammoniakbildungen;

von *Heinrich Will.*

Die von Varrentrapp und mir *) beschriebene Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen ist von vielen Chemikern, der Leichtigkeit der Ausführung sowohl, als auch der Sicherheit und Schärfe in den damit zu erlangenden Resultate wegen, mit ungetheiltem Beifall aufgenommen worden. Hr. Reiset hat indessen der Akademie des sciences in Paris **) eine Abhandlung eingereicht, worin er durch, dem ersten Anblick nach sehr überzeugende Versuche zu beweisen versucht, dafs die erwähnte Methode mit zwei Fehlerquellen behaftet sey, wovon namentlich die eine, im Falle ihrer Richtigkeit, schon hinreichend seyn würde, die Anwendung der neuen Methode gänzlich zu verbannen.

Die Ursache dieser ersten, hauptsächlich in Betracht zu ziehenden Fehlerquelle soll nach Hrn. Reiset die seyn, dafs der Stickstoff der atmosphärischen Luft, bei der Zersetzung stickstoffhaltiger Materien durch ein Alkalihydrat, Antheil an der Ammoniakbildung nimmt, in Folge dessen man immer und namentlich bei sehr kohlenstoffreichen, schwer verbrennlichen, leicht zur Cyanbildung geneigten Materien den Gehalt an Stickstoff zu hoch finden müsse. Diese Fehlerquelle zieht eine andere nach sich und wird um so bedeutender, als nach den Un-

---

*) Diese Annal. Bd. XXXIX. S. 257.

**) Compt. rend. T. XV. p. 154. u. Annal. de Chim. et de Phys. III. S. T. V. p. 469.

tersuchungen von Faraday *), die von Reiset bestätigt werden, sehr viele stickstofffreie Materien beim Zusammenschmelzen mit den Hydraten der Alkalien nicht unbeträchtliche Quantitäten Ammoniak gebildet werden. Zu diesen stickstofffreien, Ammoniak erzeugenden Materien gehört namentlich *Zucker*, welche Substanz bei der Analyse sehr stickstoffreicher Materien von uns als Zusatz vorgeschlagen wurde, um die Heftigkeit der Absorbtion des Ammoniaks durch die Salzsäure zu vermindern.

Die von Varrentrapp und mir ausgeführten zahlreichen Analysen stickstoffhaltiger Materien hätten sämmtlich, wenn diese Ammoniakbildung wirklich Statt hat und eine constante Fehlerquelle wäre, einen sehr beträchtlichen Ueberschufs an Stickstoff ergeben müssen, der namentlich bei der Analyse des Ammelins sehr hervorgetreten wäre, wo wir ein dem der Materie gleiches Gewicht Zucker zumischten. Die Genauigkeit und Schärfe der von uns erhaltenen Resultate, bei Materien von ganz genau bekannter Zusammensetzung könnte demnach nur dem Zufall zugeschrieben werden oder vielleicht einer anderen, die eben erwähnte genau compensirenden Fehlerquelle.

Wir glaubten durch die in unserer Abhandlung erwähnten Versuche, in denen wir Stickgas und Wasserstoffgas über ein in einer Glasröhre glühendes Gemenge von verkohltem Weinstein und Kalk, oder von *reiner Kohle und Natronkalk* leiteten, und wobei sich nicht soviel Ammoniak erzeugte, dafs es als Platinsalmiak bestimmbar gewesen wäre, umsomehr jedem Vorwurf einer Fehlerquelle von dieser Seite zu begegnen, als in dem Gemenge von Natronkalk und Kohle, durch den bei der Verbrennung der Kohle auf Kosten des Sauerstoffs des Hydratwassers freiwerdenden Wasserstoff, so wie durch die Schwerverbrennlichkeit derselben alle Bedingungen zur Ammoniak- oder Cyanbildung gegeben sind.

---

*) Quaterl. Journ. of Scienc. T. XIX. p. 16. u. Poggend. Annal. Bd. III. S. 455.

Hr. Reiset scheint übersehen zu haben, dafs auch feinzertheilte Kohle, ganz so wie eine organische Materie, durch die Hydrate der Alkalien oxydirt wird und wirft uns vor, dafs wir vernachlässigt hätten, auf bestimmte Art darzuthun, dafs die von Faraday beobachteten Thatsachen, wonach stickstofffreie organische Materien, wie Zucker, essigsaures Kali, kleesaurer Kalk, weinsaures Bleioxyd u. s. w., beim Glühen mit Kali-, Natron- und Barythydrat unter Luftzutritt merkliche Quantitäten Ammoniak geben, ohne Einflufs auf die Resultate des neuen analytischen Verfahrens seyen. Er hat diefs nun für uns übernommen und seine Versuche, die mit Zucker oder mit Stearin angestellt wurden, gaben ihm, bei der Verbrennung mit Natronkalk unter denselben Umständen, wie bei Ausführung einer Stickstoffbestimmung, die folgenden, sehr merkwürdigen Resultate:

	Zucker		Erh. Platin.		Erh. Stickstoff.		Stickst. in 100 Th.
I.	0,250	—	0,02650	—	0,0038	—	1,52
	0,500	—	0,05250	—	0,0075	—	1,50
	1,000	—	0,0890	—	0,0127	—	1,27
	1,500	—	0,104	—	0,0149	—	1,00
	2,000	—	0,10725	—	0,0153	—	0,75

Hiernach stünde die sich bildende Ammoniakmenge genau im Verhältnifs zu dem Gewicht des angewendeten Zuckers bis zu *einem* Gramm; bei *mehr* Zucker erhält man nicht mehr Ammoniak.

Reiset erhielt ferner von 1 Grm. Stearin 0,06475 Platin = 0,0092 Stickstoff und in zwei anderen Versuchen mit Zucker, wobei die Verbrennung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas ausgeführt wurde, (von 1 Grm.) — 0,03375 und 0,034 Platin = 0,0048 Stickstoff.

Aus diesen beiden letzteren Versuchen, wonach also stickstofffreie Materien in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas ebenfalls Ammoniak liefern, schliefst Reiset, dafs das alkalische Gemenge die Fähigkeit besitze Stickstoff so innig und festhaftend

zu condensiren, dafs letzterer durch einen sechs Stunden lang fortgesetzten Wasserstoffstrom nicht vollständig ausgetrieben werden könne und dafs dieser Verdichtungszustand, als dem Status nascens nahe kommend, den Stickstoff fähiger mache, Verbindungen einzugehen.

Als fernere Stütze seiner Beobachtungen über die Fehlerhaftigkeit unserer Methode führt Hr. Reiset noch die Analyse des Cinchovatins, einer von Manzini in der Jaën-China entdeckten organischen Salzbase an, wonach in einem Falle, wo die Verbrennung unter Zusatz von Zucker ausgeführt wurde, beinahe 5 pCt. Stickstoff mehr erhalten wurden, als die Rechnung verlangt. Es gaben nemlich:

0,502 Cinchovatin 0,949 Platinsalmiak = 11,95 pCt. Stickstoff.

Die Rechnung nach der Formel C_{46} H_{54} N_4 O_8 verlangt aber nur 7,16 pCt.

Der Ueberschufs von 4,8 pCt., der hier erhalten wurde, beträgt in Gewicht ausgedrückt 0,024 Grm. Stickstoff oder dem Volumen nach nahezu 25 Cubik-Centimeter; bei den obigen Versuchen mit Zucker 0,015 Grm. Stickstoff, die also nach Hrn. Reiset in dem Natronkalk condensirt waren und so Antheil an der Ammoniakbildung nahmen.

Erwägt man nun, dafs die Zersetzung schwer verbrennlicher organischer Materien durch die Hydrate der Alkalien erst bei einer, der Glühhitze nicht sehr ferne liegenden Temperatur vor sich geht, dafs ferner die Erhitzung des Röhreninhalts durch die umgelegten Kohlen nicht so plötzlich seyn kann, um augenblicklich die zur Zersetzung nothwendige Temperatur hervorzubringen, sondern dafs die Wärme, wenn auch rasch, doch nur allmählich in das Gemenge eindringt und die darin eingeschlossene oder condensirte Luft ausdehnt und gröfstentheils verdrängt, so begreift man kaum, wie Hr. Reiset auf die Vorstellung kommen konnte, dafs in dem Gemenge verdichteter Stick-

stoff Antheil an der Ammoniakbildung nehmen konnte. Er führt zwar einen Versuch an, der scheinbar diese Ansicht unterstützt, wo bei Verbrennung von 1,500 Grm. Zucker, unter Hinüberleiten von atmosphärischer Luft, also durch Erleichterung der Verbrennung, statt 0,0149 Grm. Stickstoff nur 0,0099 erhalten wurden. Durch Hinüberleiten von reinem Stickgas während der Verbrennung liefs sich die Ammoniakbildung nicht vermehren. Ich werde weiter unten hierauf zurückkommen.

Ich habe die Versuche Reiset's wiederholt und zum Theil auch abgeändert, und bin zu ganz verschiedenen Resultaten gelangt.

1,214 käuflicher Candiszucker gaben, durch Verbrennen mit der gewöhnlichen Mischung von Natronkalk, wobei dieselbe nicht vorher erhitzt worden war, Eindampfen mit Platinchlorid und Glühen des gewaschenen Rückstandes, 0,006 metallisches Platin = 0,00086 Stickstoff = 0,07 pCt. des verbrannten Zuckers.

0,386 reine, aus Alkohol umkrystallisirte Talgsäure gab 0,002 metallisches Platin = 0,00028 Stickstoff.

0,430, im hiesigen chemischen Laboratorium dargestellte, mit Schwefelsäure ausgewaschene Erbsenstärke gaben 0,005 metallisches Platin, entsprechend 0,00071 Stickstoff.

Von der nemlichen Stärke unterwarf ich einen Gramm der trockenen Destillation. Das Destillat wurde mit etwas Salzsäure vermischt eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Platinchlorid versetzt und wieder verdampft. Nach dem Behandeln mit Alkohol und Aether blieb eine Quantität Platinsalmiak, die nach dem Glühen 0,004 metallisches Platin hinterliefs. Das bei der Verbrennung mit Natronkalk erhaltene Ammoniak war also, wenigstens theilweise, in der Stärke enthalten, und kein Product der Operation.

Zu den nachstehenden beiden, ganz in der Art wie eine gewöhnliche Verbrennung ausgeführten Versuchen nahm ich kurz vor dem Einbringen in die Röhre geglühten Natronkalk:

1,000 Talgsäure hinterliefsen, in einer 1½ Schuh langen und ½ Zoll weiten Röhre mittelst Natronkalk zersetzt, nach dem Verdampfen mit Platinchlorid und Wiederauflösen in Aether-Alkohol keine sichtbare Spur von Platinsalmiak.

2,000 Grm. gepulvertes, metallisches Zinn lieferte nach dem Glühen mit Natronkalk und Behandeln der mit Platinchlorid eingedampften Salzsäure mit Alkohol und Aether eine äufserst geringe Menge eines gelben Pulvers, das sich allerdings wie Platinsalmiak verhielt.

In den folgenden Versuchen wurde während der successiven Oxydation der Materie durch das Alkalihydrat, entweder ein Strom atmosphärischer Luft oder Stickgas durch die Röhre geleitet. Sowohl die atmosphärische Luft, wie auch das Stickgas, waren durch Schwefelsäure getrocknet, die man durch Erhitzen mit Eisenvitriol von Stickoxyd befreit hatte.

Das Volum der durchgeleiteten Luft betrug meistens 3000—4000 Cubikcentimeter und die Verbrennung wurde, bei den 2—3 Stunden dauernden Versuchen, vom vorderen Ende der Röhre nach hinten so geleitet, dafs in jedem Zeitmomente die Bedingungen zur Ammoniakbildung gegeben waren.

4,000 Grm. vollkommen reiner, umkrystallisirter Zucker, mit einer grofsen Menge Natronkalk in einer 2½ Schuh langen Röhre unter Hinüberleiten von Luft geglüht, gab keine Spur von Platinsalmiak.

20 Grm. gewöhnliches, gepulvertes metallisches Zinn lieferten, auf gleiche Weise mit Natronkalk oxydirt, eine unwägbare Menge eines gelblichen Pulvers. Dafs das Zinn hierbei auf Kosten des Alkalihydrats oxydirt wurde, zeigte die ununterbrochene Wasserstoffentwicklung.

4,300 Grm. umkrystallisirter Zucker wurden nach und nach durch den Tubulus in eine Retorte gebracht, in der sich schmelzendes Natronhydrat befand und deren Hals schief aufwärts stand. An dem mit der Retorte verbundenen Absorptionsapparat war

ein Aspirator angebracht, so dafs die sich bildenden gasförmigen Producte, dem Luftstrome folgend, die Salzsäure passiren mufsten. Es wurde nur eine äufserst geringe Spur von Platinsalmiak erhalten. — Der nemliche Versuch mit Zinn, Zink, reinem metallischem Eisen wiederholt, lieferte immer Platinsalmiak, jedoch so unbedeutende Spuren, dafs in den meisten Fällen die Wägung unterlassen werden mufste.

Wurde statt Natronhydrat Kalihydrat genommen, so erhielt ich immer Kaliumplatinchlorid, indem durch die stürmische Wasserstoffentwicklung Theilchen des Alkalis bis in die Salzsäure mit fortgerissen werden.

In einem anderen Versuche wurden 20 Grm. metallisches Zinn mit frisch geschmolzenem Natronhydrat in einer schwach U förmig gebogenen Röhre unter Hinüberleiten von atmosphärischer Luft zum Schmelzen erhitzt, so dafs während der ganzen Dauer der Operation immer neue Quantitäten Luft mit dem freiwerdenden Wasserstoffe in Berührung kamen. Ich erhielt so 0,008 Platinsalmiak = 0,00057 Stickstoff. — Ein Versuch mit Stickgas, statt der atmosphärischen Luft, gab ein ganz gleiches Resultat, nemlich 0,007 Platinsalmiak.

Diese Versuche zeigen schon zur Evidenz, dafs das Stickgas der Atmosphäre sich mit Wasserstoff in Statu nascenti keineswegs zu Ammoniak verbinden kann. Die in den meisten Fällen erhaltene, äufserst geringe Quantität von Ammoniak mufste demnach eine andere Quelle haben, die aber, wie es schien, äufserst schwierig auszuschliefsen ist. Es gelang mir diefs indessen doch auf folgende Weise:

Ich schmolz Natronhydrat im Silbertiegel, bis es ruhig flofs und mischte alsdann eine geringe Menge reines Eisen (aus Oxyd mittelst Wasserstoff reducirt) hinzu. Dieses oxydirte sich darin leicht unter Wasserstoffentwickelung. Es wurde in eine vollkommen reine, vorher erhitzte Silberschale ausgegossen, nach dem Erkalten in letzterer in Stücke zerschlagen, in eine vorher ge-

glühte, schwach gebogene, ½ Zoll weite Röhre von schwer schmelzbarem Glase gebracht und sogleich 4—5 Grm. reines, mittelst Wasserstoff reducirtes Eisen hineingeschüttet. Die Röhre wurde nun durch untergelegte Kohlen erwärmt und Stickgas oder Luft hinübergeleitet. Die anfangs durchströmende Luft zeigte meistens einen äufserst geringen Ammoniakgehalt gegen feuchtes Dahlienpapier oder einen mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Stab. Diese Ammoniakentwickelung war aber nur kurze Zeit bemerkbar und hörte immer auf, bevor die Oxydation des Eisens unter Wasserstoffentwickelung anfing. Wenn diese eintrat, legte ich den Absorptionsapparat vor und hielt das Alkali im Schmelzen, bis alles Metall oxydirt war. Ich bekam alsdann bei genauer Beachtung dieser Vorsichtsmafsregeln niemals Platinsalmiak.

Den nämlichen Versuch wiederholte ich mit gleichem Resultat mit vollkommen reinem, krystallisirtem Zinn, wie man es leicht erhält, wenn man einen polirten Zinnstab in einen Cylinder hängt, in welchem mit etwas Salzsäure versetztes Wasser über einer concentrirten Zinnsolution geschichtet ist. Nach ein bis zwei Tagen hat sich eine prächtige Krystallisation von metallischem Zinn gebildet. Hat man die Metalle vor dem Versuche mit den Fingern berührt, oder an der Luft liegen gelassen, so bemerkt man immer eine Ammoniakentwickelung, nicht aber, wenn sie, so wie das Alkalihydrat, kurz vorher erhitzt wurden. Das reine Zinn oxydirt sich mittelst Natronhydrat nur sehr schwierig; man kann es damit Stunden lang im Schmelzen erhalten, bevor es vollkommen oxydirt ist.

Reiset giebt an, dafs metallisches Eisen beim Erhitzen mit Kalilauge bis auf 130° und bei Luftzutritt deutlich Ammoniak entwickele, nicht aber in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Diese Angabe beruht auf einer blofsen Täuschung. Reines Eisen kann man mit reiner Kalilauge Stunden lange im Sieden erhalten, ohne dafs sich Wasserstoffgas entwickelt; die Oxyda-

tion geht erst beim Schmelzen des Alkalihydrats vor sich. Erhitzt man mehrere Unzen Kalilauge, die längere Zeit gestanden hat, in einer vollkommen reinen Retorte für sich, so beobachtet man auf die gewöhnliche Weise anfangs immer eine geringe Ammoniakentwickelung, die aber bald ganz aufhört.

Die von Reiset erhaltenen, so bedeutenden Quantitäten von Ammoniak lassen sich nur dadurch erklären, dafs seine Mischung von Natron und Kalk ein salpetersaures Salz, wahrscheinlich Salpeter enthielt, der, wie diefs schon Faraday angiebt, sehr leicht Ammoniak entwickelt, wenn man die geringste Spur davon mit Zink und einem Alkalihydrat zusammenschmilzt. Hätte Hr. Reiset die von ihm mit Recht bewunderten, die äufserste Gewissenhaftigkeit und Umsicht verrathenden Vorsichtsmafsregeln des berühmten englischen Naturforschers nur einigermafsen befolgt oder beachtet, so wäre er nicht in den Fall gekommen, Fehlerquellen in einer Methode zu finden, welcher von dieser Seite wenigstens kein erheblicher Vorwurf zu machen ist.

Der Salpetergehalt des von Reiset angewandten Natronkalkes wird um so wahrscheinlicher, als dem käuflichen Natron- oder Kalihydrat von den Fabricanten meistens etwas Salpeter zugesetzt wird, um das äufsere Ansehen ihres Productes zu heben. Nach dem Resultate von Reiset, wo er 4,8 pCt. zuviel Stickstoff im Cinchovatin erhalten hat, mufs seine Mischung nahezu ½ pCt. Salpeter enthalten haben, wenn man annimmt, dafs die Röhre 50—60 Grm. davon enthielt. Diefs erklärt auch viel einfacher und ungezwungener die Bildung des Ammoniaks in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, so wie auch die begränzte Zunahme des Ammoniaks mit der Vermehrung des Zuckerzusatzes. Bei 1—1½ Grm. Zucker wurde der ganze Salpetergehalt zerstört, wefshalb die Ammoniakmenge nicht steigen konnte. Der Stickstoff war hier allerdings in einer Weise condensirt vorhanden, dafs er auch durch einen 12 und mehrstündigen Wasserstoffstrom nicht auszutreiben war.

Zur Bestätigung meiner, in dem Obigen ausführlich mitgetheilten Versuche, erwähne ich hier noch, dafs auch Hr. Dr. Fownes in London die Reiset'schen Angaben unrichtig befunden hat. Derselbe theilt mir (in einem Briefe vom 28. Octbr. 1842) folgendes mit:

»Ich habe Reiset's Versuche über die Verbrennung von »Zucker mit dem Gemenge von Soda und Kalk wiederholt und »bekam, wie er, zwar ebenfalls Stickstoff, aber statt 1 — 1,6 »pCt. nur 0,06 pCt., — ein grofser Unterschied. Die Quantität »von Zucker, welche ich anwandte, betrug immer 10 Gran; »in 3 Versuchen erhielt ich 0,1 Gran oder weniger Platinsalmiak, »was man wahrscheinlich der nicht völligen Reinheit der Mate»rien zuschreiben mufs.«

»Ich mischte ferner 10 Gran Kohle von reinem Zucker mit »dem Natronkalk und glühte das Gemenge nach dem gewöhn»lichen Verfahren. Auf dem Filter blieb, nach dem Auswaschen »mit Aether und Alkohol eine so geringe Spur von gelber, nicht »krystallinischer Materie, dafs ihr Gewicht nicht bestimmbar war.«

»10 Gran krystallisirter Weinsäure gaben ferner 0,2 Platin»salmiak = 0,127 pCt. Stickstoff.«

»Es ist sehr schwer, sich eine Vorstellung zu machen, dafs »eine Methode, welche durchgängig so schöne Resultate giebt »mit Verbindungen von bekannter Zusammensetzung, mit solchen »Fehlerquellen behaftet seyn kann, wie sie Reiset voraussetzt. »Ich habe im letzten Sommer Ihre Methode öfters angewendet »und kenne kaum eine leichter und sicherer auszuführende che»mische Operation. Bei Materien, welche wenig Stickstoff ent»halten, geht die Verbrennung ganz schön von statten; wenn »sie aber sehr reich daran sind, wie Harnsäure, Harnstoff u. s. w., »so ist die Absorption heftig und die Säure wird zurückgetrie»ben. In solchen Fällen beseitigt die Beimischung von Zucker »jede Gefahr.«

»Folgendes sind meine Resultate:

I. *Harnsäure:*

	I.		II.		III.*)		IV.*)
Substanz	4,99	—	5,14	—	5,21	—	5,45
Platinsalmiak	26,01	—	26,91	—	27,25	—	28,5
Stickstoffprocente . .	33,08	—	33,22	—	33,19	—	33,19.

Berechnet: 33,36.

4,17 *Harnstoff*, mit etwas Zucker gemengt, gaben 30,65 Platinsalmiak = 46,64 pCt. Stickstoff.

Hippursäure. —	I. 8,85	gaben	10,73	Platinsalz	=	7,7	pCt. N.
	II. 8,24	„	10,2	„	=	7,85	„ „
Allantoin. —	I. 8,23	„	45,61	„	=	35,17	„ „
	II. 5,47	„	30,47	„	=	35,35	„ „

Ich komme nun zur zweiten, von Hrn. Reiset aufgefundenen Fehlerquelle der neuen Methode. Sie besteht nach ihm darin, dafs ein Theil des Platinchlorids zu Chlorür reducirt wird, wenn man die salzsaure Flüssigkeit, welche in vielen Fällen flüssige Kohlenwasserstoffe enthält, damit im Wasserbade zur Trockne verdampft. Hiernach müfste man ebenfalls immer zu viel Stickstoff erhalten, da dieses Platinchlorür in Aether und Alkohol unlöslich ist und diese Fehlerquelle hätte auf das Resultat einen um so schädlicheren Einflufs, je mehr die Bedingungen dazu, die durch die Salzsäure sich schwärzenden Kohlenwasserstoffe nämlich, vorhanden sind. Bei einem directen Versuch, den ich defshalb mit Zucker anstellte und bei dem ich die Verbrennung in der Art leitete, dafs die in niedrigerer Temperatur sich erzeugenden Kohlenwasserstoffe in Menge auf der Salzsäure schwammen, konnte ich keine Reduction des Platinchlorids durch Verdampfen im Wasserbade wahrnehmen; wenn sie stattfindet, so ist es doch in einem so geringen Grade der Fall, dafs das Re-

---

*) Mit 4 Gran Zucker vermischt.

sultat nicht davon afficirt wird. Dadurch, dafs man den vorderen Theil der Röhre etwas stark im Glühen erhält, vermeidet man übrigens fast ganz die Bildung der durch Salzsäure zersetzbaren Kohlenwasserstoffe, da diese um so beständiger sind, in je höherer Temperatur sie entstehen.

Die in hohem Grade merkwürdigen und den Stempel der Wahrheit an sich tragenden Versuche von Faraday über Ammoniakentwicklung oder -bildung beim Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit einem Metalle oder einer stickstofffreien organischen Materie, die ich in fast allen meinen Versuchen ebenfalls wieder fand (die aber so gering war, dafs sie nicht einer Mitwirkung des Stickstoffs der Atmosphäre zugeschrieben werden konnte), so wie die Untersuchung über den Ammoniakgehalt des Regenwassers von Hrn. Prof. Liebig, enthalten die ganz einfache Lösung der Frage, woher diese, so oft beobachtete, kaum zu vermeidende Ammoniakentwickelung komme.

Die Versuche von Faraday haben den ganz bestimmten Zweck zu zeigen, dafs es irgend eine unbekannte Quelle von Ammoniak gebe und dafs der Stickstoff der Luft in seinen Versuchen keine thätige Rolle spiele; sie sind so überzeugend und ohne vorgefafste Meinung angestellt, dafs ich nicht umhin kann, hier einen gedrängten Auszug davon zu geben. Sie beweisen, wie es mir scheint, gerade das Gegentheil von dem, was Hr. Reiset daraus geschlossen hat, und sind für die Frage, ob der Stickstoff der Atmosphäre bei der Verwesung organischer Materien, bei der Oxydation von Metallen mit oder ohne Wasserstoffentwickelung, irgend eine, die Bildung von Ammoniak bedingende Rolle spielt, von der gröfsten Wichtigkeit, da die Bejahung oder Verneinung dieser Frage von wesentlichem Einflufs auf die Theorie der Pflanzenernährung ist.

Faraday beobachtete, dafs eine organische Materie, die er

auf ihren Stickstoffgehalt untersuchen wollte, beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat Ammoniak gab, während er keins erhielt, wenn sie in einer Röhre für sich erhitzt wurde. Bei weiterer Ausdehnung seiner Versuche fand er, dafs viele stickstofffreie organische Materien diese Erscheinung zeigten, ebenso viele Metalle, wie Eisen, Zink, Zinn, Blei, Arsen und auch Kupfer. Er bekam z. B. mit Holzfaser, oxalsaurem Kali, oxalsaurem Kalk, weinsaurem Bleioxyd, essigsaurem Kalk, Asphalt sehr merkliche Quantitäten Ammoniak; mit essigsaurem Kali, essigsaurem und weinsaurem Bleioxyd, weinsaurem und benzoësaurem Kali, kleesaurem Bleioxyd, Zucker, Wachs, Olivenöl, Naphtalin sehr wenig und mit Harz, Alkohol, Aether und ölbildendem Gas gar keins. Die Quantität des Ammoniaks nahm mit der Quantität des zum Versuche angewandten Kalihydrats bemerklich zu. Er beobachtete ferner, dafs vollkommen reines Kalihydrat, so weit eingedampft, dafs es kein Wasser mehr abgiebt, beim Erhitzen für sich kein Ammoniak liefert, dafs es aber diese Fähigkeit erlangt, wenn man es einige Zeit der Luft aussetzt. Das nämliche beobachtete er mit Aetzkalk und Kalkhydrat, so wie mit frisch bereiteter Kalilösung, die 24 Stunden stehen gelassen wurde.

Faraday erhielt ferner Ammoniak, als er einen sorgfältig gereinigten Zinkstreifen mit Kalihydrat, das aus Kalium dargestellt war, in einer auf das sorgfältigste bereiteten Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzte; er konnte aber kein Ammoniak beobachten, wenn er zum Erhitzen mit Zink Kalihydrat anwandte, welches vorher so lange geschmolzen war, dafs es kein Wasser mehr abgab. Faraday giebt ferner an, dafs das Ammoniak meistens schon wahrnehmbar war, bevor die Zersetzung der dem Versuche unterworfenen Materie unter Entwickelung von Wasserstoff eintrat.

Weinsaures Bleioxyd, mit Kali geglüht und der erkaltete Rückstand mit einem Tropfen Wasser in Berührung gebracht, lieferte Ammoniak.

Weifser Thon von Cornwall, der nach dem Rothglühen acht Tage der Luft ausgesetzt wurde, lieferte alsdann viel Ammoniak, während eine andere, ganz gleiche Portion dieses Thons, die nach dem Glühen in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt wurde, kein Ammoniak gab.

Reiner, in einem Tiegel zum Rothglühen erhitzter und auf einer Kupferplatte erkalteter Meeressand gab keine Spur Ammoniak, während diefs sehr deutlich zu bemerken war, wenn man den nämlichen Sand vor dem Erhitzen einige Augenblicke in der Hand gehalten und mit dem Finger umgerührt hatte.

An diese Versuche schliefsen sich offenbar auch die Beobachtungen von Braconnot*) an, wonach viele poröse Mineralien, wie Trapp von Tendon, Eurit, einige Granite, Ophit, Serpentin aus den Vogesen, Amphibol, Muschelkalk u. s. w. u. s. w. bei der Destillation in Glasretorten ein ammoniakhaltiges Product liefern.

Die Versuche, welche Faraday anstellte, zeigen mit der gröfsten Bestimmtheit, dafs das Ammoniak sich nicht erst bildete, sondern dafs es in den angewandten Materien entweder schon vorhanden war, oder beim Stehen an der Luft daraus aufgenommen wurde. Die erhaltenen Quantitäten waren äufserst gering, obwohl sie Faraday nicht quantitativ bestimmt hatte.

Ich habe nun in den obigen Versuchen die Richtigkeit der Faraday'schen Angaben bestätigt und zugleich dargethan, dafs der Stickstoff der Atmosphäre keineswegs die Fähigkeit besitzt, mit dem Wasserstoff, im Momente der Ausscheidung des letzteren aus einer Verbindung, sich zu Ammoniak zu vereinigen. Wenn diefs der Fall wäre, so mufsten in den Versuchen mit Zinn, Eisen und Zucker, in welchen durch das succesive Erhitzen der Materie mit dem Alkalihydrat, unter fortwährendem

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. LXVII. p. 104.

Hinüberleiten von Luft oder Stickgas, die Bedingungen zur Ammoniakbildung in jedem Zeitmomente der Verbrennung so günstig als möglich dargeboten wären, eine quantitativ bestimmbare und mit der Dauer des Versuchs oder der Quantität der Materie im Verhältniß stehende Ammoniakmenge erhalten werden. Dieß ist nicht der Fall, und bei äußerster Sorgfalt ist man sogar im Stande, jede Spur von Ammoniak zu vermeiden, obwohl Wasserstoff in statu nascenti mit Stickgas zusammentrifft.

Erwägt man nun, daß das Ammoniak einen nie fehlenden Bestandtheil unserer Atmosphäre ausmacht, daß es ferner keine Materie giebt, die leichter von Flüssigkeiten oder porösen Materien absorbirt wird, namentlich wenn diese letzteren zugleich auch die Eigenschaften einer Säure besitzen, so begreift man leicht, daß man, im Besitz der äußerst empfindlichen Mittel zur Entdeckung der geringsten Spuren von Ammoniak, in allen oder fast allen, der Luft ausgesetzt gewesenen Materien dieses flüchtige Alkali auffinden muß.

Es erklärt sich hiernach ohne Schwierigkeit, warum Faraday mit dem frisch geschmolzenen ersten Hydrat des Kali's und mit Zink oder Harz, das kein poröser Körper ist, kein Ammoniak beobachten konnte, während doch Harze beim Schmelzen sich gegen die Hydrate insofern anderen organischen Materien ähnlich verhalten, als sie dadurch ebenfalls unter Wasserstoffentwickelung zersetzt werden. In manchen Fällen, wo Faraday Ammoniak beobachtete, kann auch ein geringer *Stickstoff*gehalt die theilweise oder alleinige Ursache der Ammoniakentwickelung gewesen seyn. Für den Stickstoffgehalt des käuflichen Zinks spricht z. B. der Umstand, daß der flockige, schwarze Rückstand, den man bei der Auflösung des Metalls in Schwefelsäure immer erhält, nach sorgfältigem Auswaschen ziemlich bedeutende Quantitäten von Ammoniak entwickelt, wenn er mit reinem Natronhydrat zusammenerhitzt wird. Das Gußeisen enthält, nach Schaffhäutl, ebenfalls Stickstoff.

Geradeso wie mit den obigen Fällen von angeblicher Ammoniak-*Bildung* verhält es sich mit der in allen Lehrbüchern zu findenden Angabe, dafs das Eisen, bei seinem Uebergange in Oxyd, unter Mitwirkung von Feuchtigkeit und kohlensäurehaltiger Luft, den Stickstoff der letzteren bedinge, Ammoniak zu bilden. Diese Entstehung des Ammoniaks, wenn sie wirklich stattfände, setzt voraus, dafs das Wasser von dem Eisen bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoff zerlegt werde, was keineswegs der Fall ist; sie setzt ferner voraus, dafs der sich entbindende Wasserstoff eine weit gröfsere Verwandtschaft zum Stickstoff als zum Sauerstoff der Luft besitze, was unseren gewöhnlichen Erfahrungen gänzlich widerspricht. In höherer Temperatur, wo das Wasser von dem Eisen zerlegt wird, geht ebenfalls keine Ammoniakbildung vor sich, denn Kuhlmann*) erhielt, beim Hinüberleiten von Wasserdampf und Stickgas über zum Rothglühen erhitztes pyrophorisches Eisen nur Wasserstoff und Stickstoff, aber kein Ammoniak.

Ich habe den, übrigens schon von Hall**) dem Resultat nach bezweifelten Austin'schen Versuch in der Art wiederholt, dafs dabei der Ammoniakgehalt der Atmosphäre (nicht aber ihr Kohlensäuregehalt) so gut wie möglich ausgeschlossen war. In eine 4—5 Litre fassende Flasche brachte ich, vorher mit verdünnter Salzsäure von allem Oxyd befreite und mit reinem Wasser gut abgewaschene eiserne Nägel (1½ Pfd.), so wie eine nur den Boden bedeckende Quantität destillirten Wassers. Die Flasche wurde durch eine Schenkelröhre mit einer zweiten kleineren luftdicht in Verbindung gesetzt, die eine geringe Menge sehr verdünnter Salzsäure enthielt. In dem doppelt durchbohrten Kork dieses kleineren Gefäfses war eine Röhre angebracht,

*) Abhandlung über die Salpeterbildung; diese Annal. Bd. XXIX. S. 285.

**) Annal. de Chim. et de Phys. T. XI. p. 42.

die mit reiner Schwefelsäure getränkten Asbest enthielt und durch welche die äufsere Luft mit der in der grofsen Flasche enthaltenen communicirte. Die vorgelegte verdünnte Salzsäure hatte den Zweck, das sich etwa bildende Ammoniak an dem Uebergang in die Schwefelsäure zu hindern.

Jeden Tag wurde durch eine, mit Wachs zu verschliefsende zweite Röhre in dem Kork der ersten Flasche die Atmosphäre in der Art erneuert, dafs die eintretende Luft die Schwefelsäure-röhre passiren mufste.

Nach 14—18tägiger Oxydation, wo sich schon eine nicht unbedeutende Quantität Oxyd gebildet hatte, wurde dieses aus der Flasche mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure herausgespült, in Salzsäure vollkommen aufgelöst und die mit Platinchlorid versetzte Flüssigkeit im Wasserbade nahe zur Trockene verdampft. Der Rückstand löste sich wieder vollkommen in Aetherweingeist und setzte auch nach 12stündigem Stehen keinen Platinsalmiak ab. In der vorgelegten Salzsäure war ebenfalls kein Ammoniak aufzufinden. Wenn das Eisen sich hierbei auf Kosten des Wassers oxydirt und der hierdurch in Freiheit gesetzte Wasserstoff im Entstehungsmomente mit dem Stickstoff der Luft Ammoniak gebildet hätte, so müfste man für jeden Gramm des entstandenen Oxyds, auf obige Weise behandelt, *nahezu 3 Grm. Platinsalmiak* erhalten. Diefs ist eine Quantität, welche der Beobachtung nicht entgehen kann.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dafs das im Eisenroste beobachtete Ammoniak aus der Atmosphäre stammt.

In einer Abhandlung über die Fäulnifs des Holzes erwähnt Hermann*) eines directen Versuchs, wonach das Stickgas der Atmosphäre bei der Fäulnifs von frischem Holze geradezu aufgenommen werde und wovon ein Theil in Ammoniak übergehe. In den Fäulnifsproducten des Holzes fand Hermann bei der Analyse nur ein

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXVII. S. 165.

Drittel des Stickstoffs, der nach seinem Versuche sich den Elementen des Holzes zugesellt hat. Er nimmt deshalb an, dafs daraus *zwei Drittheile* in der Form von Ammoniak *abdunsten*.

Der reinste Verwesungsprocefs, den wir kennen, ist die Entstehung der Essigsäure aus dem Alkohol.

Wenn der Stickstoff der Atmosphäre die Fähigkeit besäfse, Antheil daran zu nehmen, so müfste man bei der sogenannten Schnellessigfabrikation, wo neben dem Alkohol auch die Holzfaser einer langsamen Verwesung unterliegt und wo also die Bedingungen zur Ammoniakbildung ebenfalls gegeben sind, statt reiner Essigsäure ein Ammoniaksalz derselben erhalten. Bis jetzt ist bei diesem Verfahren noch keine Ammoniakbildung beobachtet worden.

Der auf der Oberfläche der Erde vor sich gehende Verwesungsprocefs von stickstofffreien oder an Stickstoff sehr armen organischen Materien ist schon seit dem Bestehen dieser letzteren im lebenden Zustande im Gang; er ist so allgemein und überall wahrzunehmen, dafs unsere Atmosphäre, da für den *Stickstoff* (als Element) kein Kreislauf wie für den Sauerstoff besteht, mit Ammoniak verpestet und ihr Gehalt an Stickstoff gewifs verringert wäre, wenn dieses indifferenteste aller gasförmigen Elemente die Fähigkeit besäfse, als solches zur Ammoniakbildung beizutragen.

Ueber die Fettbildung im Thierkörper;

von *Justus Liebig.*

In dem von mir publicirten Werke „die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie,“ habe ich versucht, den Ernährungsprocefs im menschlichen und thierischen Organismus nach dem gegenwärtigen Standpunkt der organischen

Chemie zu entwickeln. Ich habe die Beziehungen der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Nahrung zu den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Thierkörpers auseinandergesetzt, und dem natürlichen Gange der Untersuchung gemäfs, hatte ich die stickstofffreien Bestandtheile der Nahrungsmittel in Betrachtung zu ziehen, zur Ermittelung des Ursprungs der stickstofffreien Bestandtheile des Thierkörpers.

Die Betrachtung, dafs die grofse Klasse der fleischfressenden Thiere in ihrer Nahrung keinen Zucker, Amylon oder Gummi geniefsen, führte von selbst auf die Meinung, dafs diese Materien zur eigentlichen Ernährung, nämlich zur Blutbildung, nicht erforderlich sind, und da sich aus der Analyse der stickstoffhaltigen Pflanzenstoffe herausgestellt, dafs diese eine den Blutbestandtheilen ähnliche Zusammensetzung besitzen, so ging daraus hervor, dafs auch in dem Körper der Gras- und Körnerfressenden Thiere, der Kohlenstoff des Zuckers, des Gummis und der Stärke, zur Blutbildung nicht verwendet werden kann. Der Stickstoff der stickstoffhaltigen Bestandtheile ihrer Nahrung befindet sich nämlich in dem Zustande einer Verbindung, in welcher die zur Erzeugung von Albumin nothwendigen Elemente, der Anzahl und dem relativen Verhältnifs nach, schon vorhanden sind; wir kennen zuletzt in der Nahrung der Gras- und Körnerfressenden Thiere keine andere Verbindung, welche dem Amylon, Zucker oder Gummi Stickstoff liefern könnte zur Erzeugung von Albumin.

Da nun Zucker, Amylon und Gummi im normalen Zustande in dem Lebensprocefs der Gras- und Körnerfressenden Thiere verschwinden, da sie als Kohlensäure und Wasser aus dem Körper treten, so gieng aus dieser Form des Austretens hervor, dafs sie als Respirationsmittel zur Erzeugung der animalischen Wärme dienen.

Das Verschwinden des Fettes im Thierkörper in Folge von Krankheitsprocessen oder einer erhöhten Sauerstoffaufnahme, sein Austreten in der Form von Kohlensäure und Wasser, zeigte auf

Evidenz, dafs auch diese stickstofffreie Körper zu einem gleichen Zweck, wie Zucker, Gummi oder Amylon, im Thierkörper verwendbar ist und bei Mangel an andern stickstofffreien Nahrungsmitteln zur Respiration verwendet wird.

Die fernere Erwägung, dafs das Fleisch der Carnivoren, welche unter allen Thieren das meiste Fett geniefsen, kein Fett enthält und nicht efsbar ist, dafs sich das Fett in dem Körper der Gras- und Körnerfressenden Thiere anhäuft, wenn der Respirationsprocefs und damit die Sauerstoffaufnahme durch Mangel an Bewegung oder höhere Temperatur verlangsamt ist, führte zu der Vorstellung, dafs das Fett seinen Ursprung den stickstofffreien Nahrungsmitteln verdankt, deren Kohlenstoff in der Form von Fett im Körper bleibt, wenn es an dem, zu seiner Verwandlung in Kohlensäure nöthigen Sauerstoff fehlt.

Auf die Vorgänge in den Processen der Gährung und Fäulnifs gestützt, die mit Gewifsheit darthun, dafs aus Zucker und Amylon durch ein blofses Austreten von Sauerstoff oder von Kohlensäure neue Verbindungen entstehen, die wie der Aether und das Fuselöl in ihren Eigenschaften den Fetten näher stehen wie allen andern bekannten Verbindungen, habe ich die Art und Weise der Bildung des Fettes aus Amylon und Zucker auseinanderzusetzen versucht, immer in der Voraussetzung, dafs der Kohlenstoff dieser Substanzen in dem Thierkörper in der Form von Fett zurückbliebe.

Nach meinen Erörterungen stammt mithin das Fett aus den stickstofffreien Bestandtheilen der Nahrung und angenommen, es entspringe aus dem Zucker, so mufste dieser eine Veränderung erfahren, deren chemische Darlegung meine Aufgabe war.

Die Bildung des Wachses aus wachsfreiem Honig in dem Körper der Bienen, die nach den schönen Versuchen von Herrn Gundlach in Cassel keinem Zweifel unterliegen kann, schien von vornherein jeden Einwand gegen die Möglichkeit dieser Vorgänge zurückzuweisen.

Ich habe in meinem Buche nicht entfernt daran gedacht, die Meinung zu vertheidigen, oder nur auszusprechen, dafs das Fett, was die Thiere in ihrer Nahrung geniefsen, nicht dazu beitragen könnte, den Fettgehalt in ihrem Körper zu vermehren, allein von einem Vorkommen von Butter in dem Gras, was eine Kuh täglich verzehrt, oder von Ochsentalg, von Schweineschmalz, von Gänsefett, in den Kartoffeln, der Gerste, dem Hafer, war mir nichts bekannt; in den darüber vorhandenen Analysen waren entweder nur wachsartige Stoffe und diese stets in so kleinen Mengen angeführt, dafs ich mit Recht glaubte, diesen keinen Antheil an der Fettbildung zuschreiben zu dürfen.

Diese Vorstellungen über den Ursprung des Fettes im Thierkörper bekamen eine neue Richtung, durch eine Note, welche Herr Dumas meiner, in den Annales de chimie et de physique (Neue Reihe T. IV. p. 208.) abgedruckten, Abhandlung über die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel des Pflanzenreichs beigefügt hatte; in dieser Note sagt Herr Dumas folgendes:

»Hr. Liebig meint, dafs die Grasfressenden Thiere Fett »aus Zucker und Amylon *erzeugen*, während die Hrn. Dumas »und Boussingault als eine allgemeine Regel feststellen, das »die Thiere, welcher Art sie auch seyen, *kein* Fett und keine »andere als Nahrung dienende Materie *erzeugen*, dafs sie alle »Nahrung, sey sie Zucker, Amylon oder Fett, aus dem Pflanzen»reich empfangen.«

»Wenn die Annahme des Hrn. Liebig gegründet wäre, »so würde die von den Hrn. Dumas und Boussingault als »eine allgemeine Formel des chemischen Gleichgewichtes beider »Reiche ausgesprochene Ansicht falsch seyn.«

»Aber die Commission de la gelatine hat jeden Zweifel »darüber verbannt, dafs die Thiere, welche Fett geniefsen, die »einzigen sind, in denen man Fett in dem Zellgewebe sich an»häufen sieht.«

Durch diese Note ist auf einmal die Erforschung des Ursprungs der fetten Materien im Thierkörper zu einer Streitfrage geworden.

Was mich nun im besonderen betrifft, so habe ich weder Zeit noch Neigung mich darauf einzulassen; der Hauptzweck meiner Entwickelungen war, die physiologische Bedeutung des Fettes im Thierkörper, nämlich als Respirationsmittel, außer Zweifel zu setzen. In dieser Ansicht stimmen nun auch die Herrn Dumas und Boussingault mit mir überein.

Ich halte es jetzt für angemessen, die Gründe zu entwickeln, welche mich bestimmten, den in den Nahrungsmitteln der Pflanzenfresser enthaltenen fetten Bestandtheilen wenig oder keinen Antheil an der Anhäufung des Fettes im Thierkörper zuzuschreiben.

Zu den Nahrungsmitteln, welche der Erfahrung der Aerzte gemäfs, auf die Fettbildung im Thierkörper einen bestimmten Einflufs äufsern, werden vor allen andern diejenigen gerechnet, welche reich sind an Amylon, Zucker oder den andern, diesen in ihrer Zusammensetzung ähnlichen Substanzen.

Der Reis, das Welschkorn, die Bohnen, Linsen und Erbsen, die Kartoffeln, das Mark der Runkelrüben sind in der Landwirthschaft im grofsem Mafsstabe und mit entschiedenem Erfolge zur Mästung, d. h. zur Anhäufung von Fleisch und Fett, im Gebrauch. In Baiern gilt das Bier als ein die Fettbildung steigerndes Nahrungsmittel.

Gleichgültig wie viel oder wie wenig Werth man auf die allgemeinen Erfahrungen in der Landwirthschaft legen mag, gewifs ist, dafs die Thiere, welche diese verschiedenen Stoffe zur Nahrung erhalten, bei Beachtung gewisser Bedingungen (Ueberflufs von Nahrung, Mangel an Bewegung, höhere Temperatur etc.) nach einiger Zeit weit mehr Fett wie vorher enthalten. Dieses Fett stammt von der Nahrung.

Von dem Reis, den Bohnen und Erbsen haben wir die

Analysen sehr zuverlässiger Chemiker. Braconnot fand in dem Carolina-Reis 0,13 pCt., in dem piemontesischen Reis 0,25 pCt.; Vogel fand im Reis 1,05 pCt. Oel.

Für je tausend Pfunde Carolina-Reis empfängt der Organismus nach diesen Analysen 1,3 ℔ oder 2,5 ℔, oder nach Vogel 10½ ℔ Fett.

Die Erbsen enthalten nach Braconnot 1,20 in Aether lösliche Materie, die er als Blattgrün bezeichnet. Die Bohne (Phaseolus vulgaris) enthält nach demselben Chemiker 0,70 in Aether lösliches Fett. Fresenius erhielt aus Erbsen 2,1 pCt. in Aether lösliche Bestandtheile, aus Linsen 1,3 pCt.

Von je tausend Pfunden Erbsen oder Bohnen erhält der Organismus also nach Braconnot 12 ℔, nach Fresenius 21 ℔ darin vorhandenes Fett, von ebenso viel Bohnen nur 7 ℔ Fett.

Das Bier enthält, soviel mir bekannt ist, kein Fett; aus dem Mark der Runkelrüben erhielt Fresenius 0,67 pCt. in Aether lösliche Bestandtheile.

Nach ferneren directen Bestimmungen, welche in dem hiesigen Laboratorium angestellt worden sind, gaben 1000 Th. trockner Kartoffeln an Aether 3,05 Th. lösliche Bestandtheile ab. Diese Materien besitzen alle Eigenschaften eines Harzes oder Wachses, wir wollen aber annehmen, die Kartoffeln enthielten $^{3}/_{1000}$ ihres Gewichtes an Fett.

Mit tausend Pfund Erbsen und 6825 ℔ frischen gekochten Kartoffeln, welche 1638 ℔ getrockneten Kartoffeln entsprechen, lassen sich drei jährige Schweine in 13 Wochen vollkommen ausmästen, von denen jedes an Gewicht in dieser Zeit um 80 bis 90 ℔ zunimmt. Ein ausgemästetes Schwein wiegt durchschnittlich 160 bis 170 ℔ und giebt nach dem Schlachten einen Ertrag von 50 bis 55 ℔ Fett. Die drei Schweine haben mithin in 1000 ℔ Erbsen verzehrt 21 ℔ Fett, in den 1638 ℔ Kartoffeln 6 ℔, im Ganzen also 27 ℔.

In ihrem Körper sind aber enthalten 150 bis 165 ℔ Fett. Es sind demnach 123 bis 135 ℔ mehr Fett gewonnen worden, als die Nahrung enthielt. Ein jähriges Schwein wiegt 75 bis 90 ℔, angenommen es enthalte 18 ℔ Fett, so bleiben, ganz abgesehen von den in den Excrementen vorhandenen in Aether löslichen Bestandtheilen, immer noch 69 bis 74 ℔ Fett übrig, deren Erzeugung in dem Organismus nicht bezweifelt werden kann, deren Bildung Gegenstand einer Erklärung oder Untersuchung bleibt *).

Andere weit gewichtigere Gründe für die Ansicht, daſs sich in dem Körper der Thiere aus gewissen Nahrungsmitteln, welche weder Fett sind, noch Fett enthalten, Fett erzeugen muſs, liefern die Untersuchungen des Hrn Boussingault über den Einfluſs der Nahrung der Kühe auf die Menge und Bestandtheile der Milch (Annal. de chim. et de phys. T. 71. p. 65).

Die Versuche des Hrn. Boussingault entsprechen den allgemeinsten Erfahrungen, ich glaube, daſs sie völliges Vertrauen verdienen; um so unbegreiflicher muſs es uns er-

---

*) Der hiesige Metzger Vögt theilte mir auf meine Anfrage folgende Erfahrungen mit, die von andern in diesen Dingen ebenso unterrichteten Männern ihre völlige Bestätigung erhielten.

„Ein unruhiges Schwein eignet sich nicht zur Mästung, es wird „auch von dem gröſsten Ueberfluſs an Nahrung nicht fett. Die „Schweine, die sich zur Mästung eignen, müssen eine [illegible] Natur „haben, als nähere Erläuterung — nach dem Fressen schlafen, und „nach dem Schlafe wieder Hunger haben."

„Wenn ein Schwein ein Jahr alt ist und 75—90 Pfd. wiegt „und soll so fett werden, daſs man den Speck zum Spicken brau„chen kann, so muſs es wenigstens 13 Wochen gemästet werden „und täglich an Futter haben 20—25 Pfd. gekochte Kartoffeln und „ungefähr ein Maſs Erbsen (2 Liter). In der letzten Zeit kann man „von diesem Futter etwas abbrechen."

„Ausgemästet wiegt ein solches Schwein 160—170 Pfd. und „enthält an Darmfett, an Bauchlappenfett, an Fett in dem Rücken „und Seiten Speck durchschnittlich zusammengenommen 50 bis 55 Pfd. „Das jährige Schwein hat ein Speckhäutchen, unter dem sich „der Speck ansetzt, aber keinen Speck, im Ganzen enthält es nicht „über 18 Pfd. Schmalz (ausgelassenes Fett)."

scheinen, dafs gerade Hr. Boussingault sich zu denjenigen Naturforschern gesellt hat, welche die entgegengesetzte Meinung zu einem Gegenstande des Zweifels und Streites gemacht haben.

Während 11 Tagen erhielt in Bechelbrunn eine Kuh als tägliche Ration 38 Kilogrm., in 11 Tagen also 418 Kilogrm. Kartoffeln zur Nahrung. Sodann 3,75 Kilogrm. gehacktes Stroh, in 11 Tagen 41,25 Kilogrm.

In diesen 11 Tagen gab sie 54,61 Liter Milch, welche 2284 Grm. Butter enthielten.

Da nun 418 Kilogrm. frischer Kartoffeln gleich sind 96,97 trockner Kartoffeln (die Kartoffeln enthalten nach Hrn. Boussingault 76,8 Wasser und 23,2 feste Substanz; Ann. de chim. et de phys. 1838. Avril 408.).

Da ferner 1000 Grm. Kartoffeln nur 3,05 Grm. an löslichen Theilen enthalten und das Stroh nach den hier angestellten Untersuchungen 0,832 pCt. in Aether lösliche Bestandtheile (ein krystallisirbares Wachs) enthält, so hat die Kuh also in 11 Tagen 291 + 343 Grm. = 634 Grm. in Aether lösliche Substanzen verzehrt.

Es sind aber in dieser Milch 2284 Grm. Fett enthalten gewesen.

In einem andern, im Winter angestellten Versuche war während einer längern Zeit die tägliche Ration der Kuh 15 Kilogrm. Kartoffeln und 7½ Kilogrm. Heu.

Die Quantität der Milch betrug in sechs Tagen 64,92 Litr. Diese 64,92 Litr. Milch enthielten 3116 Grm. Butter.

In sechs Tagen verzehrte die Kuh 90 Kilogrm. frischer = 19,88 Kilogrm. trockner Kartoffeln.

In derselben Zeit wurden von derselben zu sich genommen 45 Kilogrm. Heu.

Angenommen, dafs von den 19,88 Kilogrm. Kartoffeln der Kuh 60 Grm. darin präexistirendes Fett geliefert worden sind,

so stammen die andern 3056 Grm. Butter von den 45 Kilogrm. Heu.

Hiernach mufste das Heu nahe sieben pCt. Fett enthalten.

Diefs war durch einen Versuch leicht auszumitteln.

Aus der besten Qualität Heu, in dem Zustande wie es die Kuh verzehrt, wurden in dem hiesigen Laboratorium 1,56 pCt. von dem Gewichte des Heu's an in Aether löslichen Bestandtheilen erhalten.

Angenommen das Heu enthalte 1,56 pCt. Butter, so konnten durch 45 Kilogrm. Heu nur 691 Grm. der Kuh zugeführt werden, es bleibt also zu erklären übrig, wo die andern 2365 Grm. Butter herstammen, welche Hr. Boussingault in der Milch fand.

In einer Note, die Hr. Dumas einer Mittheilung des Hrn. Romanet (Comptes rendu's de l'Acad. des scienc. 24. Oct.) hinzugefügt hat, bemerkt derselbe folgendes:

»Das Heu enthält in dem Zustande, in welchem es von der »Kuh genossen wird, nahe 2 pCt. fette Materien.«

»Wir werden (Hr. Dumas uud Hr. Payen) zeigen, dafs »der Ochse, welcher gemästet wird, und die Milchkuh *weniger* »fette Materien liefern, als das Futter enthielt.«

»Was die Milchkuh im Besondern betrifft, so entspricht die »Butter in ihrer Milch, sehr nahe dem Gehalt an fetten Materien in ihrer Nahrung, wenigstens derjenigen Nahrungsmittel, »die wir bis jetzt studirt haben« (Heu und Welschkorn (Zea mays) welches letztere die Kühe übrigens als Nahrung nicht erhalten).

Nach den obigen Thatsachen, die ich mit sehr vielen vermehren könnte, möchte es den Herren Dumas u. Payen wohl sehr schwer werden den Beweis zu führen, dafs die Kuh z. B. nur eine der in der Nahrung enthaltenen Menge Fett entsprechende Menge Butter liefert.

Setzt man nun noch überdiefs voraus, dafs die Thiere das Fett in ihrer Nahrung genau in dem Zustande empfangen, wie wir es in ihrem Körper finden, so wird die Beweisführung durchaus unmöglich. Nichts ist nemlich leichter zu entscheiden, als die Frage: ob die Butter, welche die Kuh liefert, als Butter in dem Heu enthalten ist oder nicht.

Das Heu giebt mit Aether erschöpft eine grüne Flüssigkeit, und nach der Entfernung des Aethers einen grünen Rückstand von starkem angenehmen Heugeruch, der keine Eigenschaften besitzt, welche die fetten Substanzen charakterisiren. Dieser grüne Rückstand besteht aus mehreren Stoffen, von denen der eine wachs- oder harzartig unter dem Namen Blattgrün (Chlorophyll) bekannt ist, ein anderer Bestandtheil desselben setzt sich in der concentrirten ätherischen Lösung in feinen Krystallblättchen ab, es ist diefs ein krystallinisches Wachs, dessen Vorkommen von Proust in Pflaumen und Kirschen, in den Blättern des Kohls, der Irisarten und Gramineen seit langem dargethan und das wahrscheinlich identisch mit dem Wachse ist, was Avequin in so beträchtlicher Menge von den Blättern des Zuckerrohrs zu sammeln im Stande war. Hr. Dumas hat diese Substanz analysirt und sie durchaus verschieden in ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften von den bekannten Fetten gefunden. Daher denn auch der besondere Name Cerosie, den er dieser Materie zu geben sich berechtigt fand.

Aus dem Stroh erhielt Hr. Fresenius durch Aether, und aus dem frischen Kraute der Fumaria officinalis Hr. Jügle aus Strasburg (in dem hiesigen Laboratorium) durch Erschöpfung mit Alkohol ein krystallinisches Wachs, was dem Cerosie sehr ähnlich ist. Wie man leicht bemerkt, ist das Vorkommen von Wachs im Pflanzenreiche sehr verbreitet, neben dem Blattgrün, vielleicht eine der Materien, denen man am häufigsten begegnet.

Margarin oder Talgsäure, die Hauptbestandtheile des Fettes der Thiere, finden sich weder in dem Samen der Getreidearten,

nicht in den Kräutern, oder Wurzelgewächsen, welche denselben zur Nahrung dienen.

Es ist klar, dafs, wenn die in Aether löslichen Bestandtheile ihrer Nahrung in Fett überzugehen vermögen, so mufs sich das Margarin und Talgfett aus Wachs oder Blattgrün bilden.

So weit nun unsere Erfahrungen reichen, tritt bei dem Genufs von frischen grünen Gewächsen das Blattgrün unverändert wieder aus dem Körper aus, selbst bei den Menschen besitzen die Excremente die Farbe der genossenen grünen Gemüse.

Auch von dem Wachs wird vorausgesetzt, dafs es in dem Organismus keine Veränderung erfährt.

Alle diese Erfahrungen lassen sich durch die einfachsten Versuche außer allen Zweifel setzen, es läfst sich beweisen, dafs die Excremente der Kuh eben so viel in Aether lösliche Bestandtheile enthalten, als die Nahrung, die sie verzehrt hat.

Die Excremente einer Kuh, welche Kartoffeln und Grummet zu ihrer Nahrung erhielt, wurden getrocknet und mit Aether erschöpft.

Es wurde eine grüne Lösung erhalten, etwas dunkler wie die Farbe, welche das Heu abgiebt, die bei einiger Concentration zu einer Masse gestand, die ihre Consistenz einem weifsen krystallinischen wachsartigen Körper verdankte, der von einer dunkelgrünen Mutterlauge umgeben war.

Bei weiterem Eintrocknen verbreitete der Rückstand einen unangenehmen Geruch und hinterliefs bei 100° getrocknet 3,119 pCt. von dem Gewichte der Excremente an Fett und diesem ähnlichen Bestandtheilen.

Da nun nach Herrn Boussingault's angestellten Versuchen (Annal. de chim. et de phys. T. LXXI. p. 322.) die festen Excremente trocken berechnet 4/6 von dem Gewichte des trocknen Futters betragen, so ist klar, dafs diese Excremente sehr nahe die nämliche Menge fetter Substanzen enthalten, als das genossene Futter.

7½ Kilogrm. Heu enthalten (zu 1,56 pCt.) 116 Grm. Fett. Die 15 Kilogrm. Kartoffeln enthalten ferner 10 Grm. Fett. Im Ganzen also 126 Grm. Fett.

Die täglich austretenden festen Excremente wiegen 4000 Grm. sie enthalten (zu 3,119 pCt.) 124,76 Grm. Fett.

Eine Milchkuh, welche in 6 Tagen 3116 Grm. Butter lieferte, verzehrte in ihrer Nahrung in derselben Zeit an in Aether löslichen Materien 756 Grm., es treten in ihren Excrementen aus 747,56 Grm. Substanzen von derselben Beschaffenheit und den nemlichen Eigenschaften, es mufs also hieraus gefolgert werden, dafs an der Bildung der 6¼ ℔ Butter in der Milch, diese Bestandtheile ihrer Nahrung keinen Antheil nahmen.

In dem Vorhergehenden glaube ich dargethan zu haben, dafs das Fett, was sich in dem Körper der Thiere in dem Mästungsprozesse anhäuft, was in der Form von Butter in der Milch täglich austritt, dafs dieses Fett nicht von dem Wachse oder Blattgrün der Nahrung, sondern von andern Bestandtheilen derselben stammt.

Ich glaube sogar, dafs ich mir eine ganz unnöthige Mühe gebe, nach Thatsachen zu suchen um die individuelle Meinung des Hrn. Dumas zu berichtigen, eben weil es eine von denen ist, die sich bei näherer Erwägung von selbst erledigen.

Es verhält sich damit, wie mit der Ansicht des Hrn. Payen, dafs das Fuselöl des Kartoffelbranntweins fertig gebildet in den Kartoffeln enthalten sey. Jetzt, nachdem man gefunden hat, dafs die letzten Syrupe von der Bereitung des Rübenzuckers in der Branntwein-Brennerei eine reichliche Quantität Fuselöl liefern, wird wohl Niemand mehr an seiner Bildung in dem Prozesse der Gährung zweifeln können.

Die Meinung des Hrn. Dumas ist aus dem exclusiven hypothetischen Principe hervorgegangen, dafs die Thiere in ihrem Organismus keine als Nahrung dienende Materien erzeugen. &c.

die angeführte Note), dafs sie alle Nahrung, sey sie Zucker, Amylon oder Fett, aus dem Pflanzenreiche empfangen.

Ich bin mit Hrn. Dumas ganz einverstanden in Beziehung auf die Stoffe, welche zur Blutbildung dienen, und weiche also darin von ihm ab, dafs ich die Bildung des Wachses in dem Körper der Bienen, die des Fettes in dem Körper der Milchkuh und in dem Mästungsprozefs, so weit die bekannten Beobachtungen reichen, für völlig begründet ansehe.

Was das Princip des Hrn. Dumas betrifft, dafs der Organismus eines Thieres keinen zur Nahrung dienenden Stoff zu erzeugen vermag, so will diefs nichts anders sagen, als dafs der Organismus nichts erzeugt, sondern nur verwandelt, dafs sich in seinem Korper also keine Verbindung bildet, wenn ihm nicht eine Materie dargeboten wird, durch deren Umwandlung sie entstehen kann. So wenig wie sich also in dem Körper der fleischfressenden Thiere Milchzucker bilden kann (die Hundemilch enthält nach Simon keinen Milchzucker), so wenig kann sich Fett in ihrem Organismus erzeugen, eben weil sie aufser Fett kein stickstofffreies Nahrungsmittel geniefsen. Allein Amylon, Gummi und Zucker enthalten, bis auf ihren gröfseren Sauerstoffgehalt, alle Bestandtheile der fetten Substanzen, und die Bildung der Butter in dem Körper der Kuh, die des Wachses in dem Leibe der Bienen lassen kaum einen Zweifel zu, dafs Zucker, Amylon, Gummi oder Pektin zur Bildung dieser Butter oder des Wachses den Kohlenstoff liefern.

Es ist ferner gewifs, dafs das Gehirn (Fremy), die Nervensubstanz, das Blut (Lecanu), die Faeces (Fownes) und das Eigelb (Chevreul) eine Materie in beträchtlicher Menge enthalten, von einem weit geringeren Gehalt an Sauerstoff wie die bekannten fetten Säuren, eine Substanz, die in der Nahrung der Pflanzenfresser bis jetzt nicht aufgefunden wurde. Die Bildung des Cholsterin's aus einem Fette kann nicht gedacht werden, ohne ein Austreten von Sauerstoff oder von Kohlensäure und

Wasser, es müsse erzeugt werden seyn aus einer an Sauerstoff weit reicheren Substanz in Folge eines Zersetzungs- oder Umsetzungsprozesses, den auf Amylon und Zucker übertragen, die Verwandlung derselben in Fett auf die einfachste Weise erklärt.

In der oben erwähnten Note zu der Bemerkung des Hrn. Romanet bemüht sich Hr. Dumas, aus einer in der Vorrede meiner Pathologie angeführten Thatsache, die Schlüsse zu entkräften, zu denen ich über die Fettbildung im Thierkörper geführt worden bin. Diese Thatsache betrifft den Fettgehalt in einer mit Welschkorn (Mais) gemästeten Gans, welches Welschkorn, *nach meiner Angabe*, noch nicht den tausendsten Theil Fett oder Fett ähnliche Materien enthalten soll.

Die Versuche des Hrn. Liebig, so sagt Hr. Donné in dem Journal de debats, sind durchaus ungenau und falsch, denn die Hrn. Dumas und Boussingault haben in dem Welschkorn 9 pCt. eines gelben Oels erhalten, welches Hr. Dumas die Ehre hatte der Akademie vorzuzeigen.

Dafs die in meinem Buche enthaltenen Entwickelungen über die Fettbildung mit der in der Vorrede enthaltenen Thatsache nicht in Verbindung stehen, geht für jeden Unbefangenen schon daraus hervor, dafs sie nicht im Buche selbst oder in dem Anhange als Argument benutzt worden ist. Während ich die Vorrede schrieb, wurde mir von einem Freunde das Resultat der Mästung der Gans mit Welschkorn mitgetheilt. Ich fand in dem Journ. de chim. medical I. p. 353. eine Analyse des Mais von Lespes, in welcher keine Spur einer fetten Materie angeführt ist, ich fand ferner eine Untersuchung von Gorham in dem Quarterly Journ. of Science XI. S. 205., aus der hervorgeht, dafs der Mais 3 pCt. einer eigenthümlichen Materie enthält, die er Zein nennt, eine Substanz, die sich mit Alkohol ausziehen läfst und kein Fett seyn konnte, da nach der Angabe von Gorham dieses Zein mit fetten Oelen nicht mischbar ist. Von einem fetten Oel erwähnt Gorham nichts.

Nach den mir bekannten Thatsachen enthielt also der Mais weder Fett, noch eine den Fetten ähnliche Substanz; ich selbst hatte damals keine Untersuchung darüber angestellt. Die von Hrn. Dumas und Payen erhaltenen Resultate bewogen mich eine Untersuchung von Maiskörnern vornehmen zu lassen, welche in meinem Garten selbst gezogen waren.

67 Grm. Mais wurden mit Aether erschöpft. Der Aether hinterliefs im Wasserbade abgedampft 2,849 Grm. eines dicken gelben Oels.

Das Gewicht dieses Oels beträgt 4,25 pCt. der Samen. Der Unterschied in diesen Versuchen und denen des Hrn. Dumas und Payen ist sehr grofs, 9 pCt. ist soviel, dafs diese Samen nicht ohne Vortheil in der Oelfabrikation verwendbar wären. Ich habe defshalb diesen Versuch abgeändert controliren lassen und zwar nach einem Verfahren, was eine unvollkommne Extraction ausschlofs. Die Samen wurden mit verdünnter Schwefelsäure so lange nahe bei Siedhitze erhalten, bis sie beinahe vollkommen verschwunden waren. Der Rückstand wurde ausgewaschen, getrocknet und mit Aether erschöpft. Von 77 Grm. wurden auf diese Weise 3,594 Grm. in Aether lösliche Substanz erhalten.

Mehr wie 4,67 pCt. enthält also der in einem fruchtbaren Felde in Giefsen wachsende Mais nicht; ich finde zuletzt noch eine Analyse von Bizio (Brugnatelli Giornale T. XV. p. 127 u. 180.) welcher im italienischen Mais 1,475 pCt. fettes Oel als Bestandtheil angiebt.

Der Mais gehört zu denjenigen Samen, welche auf die Fettbildung einen entschieden günstigen Einflufs äufsern; es giebt Mais, der kein (Lespes, Gorham) Fett enthält, es giebt Mais, der etwas über 4 pCt. Oel, und es giebt ferner Mais, der 9 pCt. fettes Oel enthält. Je nach der individuellen Ansicht lassen sich demnach aus diesen Beobachtungen Argumente ziehen, welche für und welche gegen die Fettbildung im Thierkörper sprechen,

sie können, da die Analyse der Excremente der Gans nicht gemacht wurde, nicht in Betracht gezogen werden.

Das in dem hiesigen Laboratorium aus dem Maissamen erhaltene fette Oel löst sich vollkommen in kohlensauren Alkalien, und bildet damit eine wahre Seife; es besteht aus einer fetten Säure, welche wahrscheinlich durch den Einflufs der Luft auf ein in den Samen enthaltenes Fett durch das sog. Ranzigwerden gebildet worden ist.

Nach einer Analyse des Hrn. Dr. Fresenius besteht dieses Oel in 100 Theilen, aus

Kohlenstoff	79,68
Wasserstoff	11,53
Sauerstoff	8,79

und es besitzt also ein den bekannten Fetten ähnliche Zusammensetzung.

Ich halte es für vollkommen gewifs, dafs das Fett, was den Thieren in der Nahrung zugeführt wird, dazu beiträgt um den Fettgehalt des Körpers zu steigern. Man hat hierüber in der pathologischen Behandlung an Personen, welche täglich beträchtliche Mengen Leberthran zu sich nehmen, ganz bestimmte und entscheidende Beweise.

Ich halte es ferner für wahrscheinlich, dafs die öligen Fette, überzugehen vermögen, in krystallisirende fette Säuren, und Wöhler's Beobachtung, wonach das Fuselöl des Getreides beträchtliche Mengen von Margarinsäure enthält, findet in den Versuchen des Hrn. Mulder, welche die Verwandlung der Oelsäure in Margarinsäure wahrscheinlich machen, eine befriedigende Erklärung.

In dem hiesigen Laboratorium ist vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht worden, dafs die Oelsäure in dem Zustande, wie sie von den Stearinsäure-Fabriken erhalten wird, bei ihrer raschen Destillation mehr wie die Hälfte eines flüssigen Products liefert, welches beim Erkalten völlig fest wie

Talg wird, und bei dem Auspressen 35 pCt. Margarinsäure liefert.

Diese Erfahrungen, welche einer näheren Untersuchung wohl werth sind, machen also die Meinung, dafs sich aus flüssigen Oelen krystallisirbare feste Talgarten bilden können, nicht unwahrscheinlich.

Ob in den Thieren in Beziehung auf die Bildung von manchen ihrer Bestandtheile ähnliche Prozesse vor sich gehen können, wie in den Pflanzen, möchte kaum zu bezweifeln seyn. Die Beobachtung von Wöhler über die Sauerstoffentwicklung der Infusorien, welche ihn veranlafsten die Frage zu stellen: ob die Ernährung in diesen Geschöpfen nicht von einem dem Pflanzenleben ähnlichen Zersetzungsprozesse abhängig sey, dürfte bei genauer Untersuchung, diese Frage sehr schnell zur Entscheidung zu bringen seyn.

Ein bequemes Verfahren die Ablenkungen der Multiplikatornadel vergleichbar zu machen;

von *H. Buff.*

Das Galvanometer kann bekanntlich durch geeignetes Annähern eines Magnetpols beinahe auf jeden beliebigen Grad der Empfindlichkeit gebracht werden.

Dieses Hülfsmittel ist besonders solchen Personen zu empfehlen, welchen eine grofse Auswahl von Apparaten nicht zu Gebote steht; denn man sieht sogleich ein, dafs man durch die Anwendung desselben in den Stand gesetzt ist den Spielraum der Brauchbarkeit jenes Instrumentes ganz bedeutend zu vermehren.

Auf den Rath eines meiner Freunde liefs ich mir eine passende Vorrichtung machen, in welche ein ziemlich starker Magnet-

stab, in einiger Entfernung von der Multiplikatornadel, eingesetzt, genähert und entfernt werden kann, ohne dafs dadurch die Nadel aus ihrer gewöhnlichen Gleichgewichtslage verrückt wird.

Ich bin dadurch im Stande, die Empfindlichkeit des Instrumentes nicht nur mit Schnelligkeit, sondern auch in bestimmten Verhältnissen zu verändern, so wie auch einen gewissen Grad der Empfindlichkeit immer wieder zu erhalten.

Diese Einrichtung bewährt sich mir nun schon seit mehreren Jahren durch Bequemlichkeit und Brauchbarkeit. Sie gestattet überdiefs, den Multiplikator in ein genaues Mefswerkzeug zu verwandeln.

Man denke sich zwei galvanische Vorrichtungen, die beide constante Ströme aber von ungleicher Stärke in Bewegung sezzen. Durch den einen z. B. werde der Nadel die feste Ablenkung von 3,°2 ertheilt, durch den andern durch 5°. Man vermehre jetzt die Empfindlichkeit des Instrumentes durch Annähern des Magnetes. Die Ablenkungen müssen gröfser werden, ohne dafs dadurch die Natur der durch den Multiplikatordraht cirkulirenden Ströme im mindesten verändert worden ist. Wirklich finde ich statt der früheren Ablenkung von 3,°2, jetzt 7,°3; statt 5°, jetzt 11,°4. Es ist aber 7,3 : 11,4 = 3,2 : 5.

Hieraus folgt, dafs zwischen 7 und 11° die Galvanometergrade mit den wirkenden Kräften in demselben Verhältnisse fortschreiten, wie zwischen 3 und 5°; oder, dafs von 0 bis 11° die Abtheilungen des Instrumentes den wirkenden Kräften proportional sind. Bezeichne ich daher 1 Grad Ablenkung als Einheit der Kraft, so entspricht die Ablenkung von 11° der 11fachen Kraft.

Durch ähnliche Versuche fand ich, dafs bei dem von mir gebrauchten, übrigens sehr sorgfältig gearbeiteten Multiplikator, bis zu 17° hin die Ablenkungen mit den wirkenden Kräften genau gleichen Schritt halten. Bei höheren Graden hört diese Proportionalität auf, aber keineswegs die Möglichkeit, die beobach-

teten festen Ablenkungen auf vergleichbare Werthe zurückzuführen.

Gesetzt, ein dritter constanter Strom lenkte, ohne Beihülfe des Magnetes, die Nadel um 16° ab. Nun ist:

$$5 : 11{,}4 = 16 : (x = 36{,}5).$$

Unter Voraussetzung einer fortdauernden Proportionalität mufste also bei Anwendung des Magnetes die feste Ablenkung von 36,°5 eintreten. Jedoch sie betrug nur 31,°5. Ich schliefse also: dafs die beobachtete Ablenkung von 31,°5, so oft sie erhalten wird, 36,5 vergleichbaren Werthen entspricht.

Man sieht nun leicht ein, dafs auf ähnlichem Wege für jede beobachtete Ablenkung der entsprechende wahre Werth ausfindig gemacht werden kann.

Die Anwendung dieses Mittels die Multiplikatorgrade vergleichbar zu machen, erfordert nur eine Vorsicht: Der Pol des Magnets mufs von der Nadel so weit entfernt liegen, dafs die Wirkungen des ersteren auf die Pole der letzteren bei verschiedenen Lagen derselben als gleichlaufend angesehen werden dürfen. Denn, wenn dieses nicht der Fall ist, bleibt der die Empfindlichkeit der Nadel steigernde Einflufs des Magnetstabes, bei verschiedenen Neigungen der Nadel, der Wirksamkeit des Erdmagnetismus nicht proportional. Um in dieser Beziehung die gewonnenen Resultate durch den Versuch selbst zu controliren, schlug ich folgenden Weg ein:

Der Pol des Magnets befand sich zuerst in einem Abstande von 36 Zoll von der Mitte der Multiplikatornadel, deren ganze Länge 2 Zoll beträgt, und unter diesen Umständen wurde für jeden Grad der Skala ihr wirklicher Werth ausgemittelt. Auf glattem Papier wurden sodann die Grade der Skala als Abscissen und die entsprechenden vergleichbaren Werthe als zugehörige Ordinaten aufgetragen. So entstand ein Curve.

Der Magnetstab wurde hierauf einige Zolle weiter gerückt, die Versuchsreihe, unter diesen veränderten Umständen wieder-

holt und wieder eine Curve gebildet. Es zeigte sich nun, dafs bis zur Ordinate von 38° beide Curven sich deckten, weiterhin aber trennten sie sich, indem die erstere stärker gekrümmt war als die letztere.

Die gefundenen Resultate durften hiernach bis zur Gränze von 38° mit voller Sicherheit angewendet werden.

So entstand die folgende kleine Tabelle, welche freilich nur für ein Instrument von ganz gleicher Art, wie das von mir benutzte, eine volle Geltung hat.

Multiplikatorgrade.	Vergleichbare Werthe		Multiplikatorgrade	Vergleichbare Werthe
1	1	—	28	30,7
16	16	—	29	32,2
17	17,03	—	30	33,9
18	18,07	—	31	35,6
19	19,16	—	32	37,2
20	20,3	—	33	39,0
21	21,6	—	34	40,8
22	22,8	—	35	42,8
23	24	—	36	45,3
24	25,3	—	37	48,2
25	26,5	—	38	51,2
26	27,9	—	39	54,3
27	29,3	—	40	57,6

Der Anblick dieser Tabelle lehrt sogleich, dafs der Multiplicator nicht mehr tauglich ist, um solche Ströme zu messen, wodurch die Nadel mehr als einige 30 Grade abgelenkt wird.

Man darf jedoch nicht übersehen, dafs diese Angaben sich auf feste Ablenkungen beziehen. Sehr häufig, ja in den meisten Fällen haben wir es aber mit Strömen von veränderlicher Natur zu thun, mit Strömen, welche gleich nach dem Schliefsen der Kette rasch abnehmen, und nicht selten wieder ganz verschwinden. In allen solchen Fällen gestattet nur der zuerst beobachtete Ausschlag der Nadel ein annäherndes Urtheil über die ursprüngliche Betriebskraft solcher Ströme. Es handelt sich also

darum aus dem ersten Ausschlage der Nadel die feste Stellung abzuleiten, welche sie endlich würde einnehmen müssen, wenn der beobachtete elektrische Strom seine anfängliche Stärke ungeschwächt beibehielte.

Nun ist es zuvörderst einleuchtend, dafs, wenn die Schwingungen der Magnetnadel durch Bewegungshindernisse nicht entkräftet wurden, dieselbe, von ihrer gewöhnlichen Gleichgewichtslage an gerechnet, stets den doppelten Weg ihrer festen Ablenkung zurücklegen müfste. Aber eben der Bewegungshindernisse wegen ist diefs nicht genau der Fall, und insbesondere nicht, wenn die Nadel, wie bei den meisten besseren Galvanometern, über einer Kupferplatte schwingt.

Die Abweichung läfst sich indessen für jedes einzelne Werkzeug sehr leicht bestimmen, wenn man einen Strom von anhaltend unveränderlicher Stärke durch den Galvanometerdraht gehen läfst, und die Gröfse des ersten Ausschlags mit der darauf folgenden festen Ablenkung vergleicht. Auf diese Weise fand ich z. B. für mein Instrument, dafs, welches auch die Stärke des ersten Ausschlages seyn mochte, die entsprechend feste Ablenkung daraus mit befriedigender Genauigkeit abgeleitet werden konnte, indem man denselben durch 1,8 dividirte.

Ueber die Zusammensetzung der schwefligsauren Thonerde;

von *M. Gougginsperg*, aus Vevay.

L. Gmelin sagt in seinem Handbuch der theoretischen Chemie *) folgendes über die schwefligsaure Thonerde.

»Es ist ein weifses Pulver, von erdigem, schwefligem Ge-

*) Bd. I. S. 708.

schmack, wird an der Luft zu schwefelsaurem Salz; zersetzt sich in der Hitze in Alaunerde, die wenig Schwefelsäure zurückhält. — Besteht nach Fourcroy und Vauquelin aus 44 Erde, 32 Säure und 24 Wasser. — Unauflöslich in Wasser, auflöslich in wässeriger schwefliger Säure.«

Die schwefligsaure Thonerde wird erhalten, indem reine Thonerde, aus umkrystallisirtem eisenfreiem Alaun durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen, bis zur Sättigung in der Kälte in wässriger schwefliger Säure aufgelöst wird. Erhitzt man diese wasserhelle Auflösung von saurer, schwefligsaurer Thonerde bis zu 74°, so schlägt sich daraus ein weifses, erdiges Pulver nieder, unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure. Die filtrirte Flüssigkeit enthält noch schweflige Säure, aber keine Spur Thonerde.

Diese Flüssigkeit unter der Luftpumpe verdampft, gab mir keine Krystalle, sondern hinterliefs eine gummiartige Masse; an der Luft oxydirt sie sich nach und nach und verwandelt sich in schwefelsaure Thonerde.

Das beim Erhitzen der Auflösung niederfallende Pulver, was dreifach basisch schwefligsaure Thonerde ist, ist ganz unauflöslich in Wasser, aber löslich in schwefliger Säure; es zieht stark Sauerstoff aus der Luft an; wenn man es mit Wasser in Berührung bringt, der Luft aussetzt und mehreremal umrührt, so findet man, nachdem sich das meiste Salz wieder abgesetzt hat, dafs das überstehende Wasser schwefelsaure Thonerde enthält.

Bis 100° erhitzt wird es zersetzt, indem schweflige Säure weggeht; durch mehrmal wiederholtes starkes Glühen erhält man reine und sehr schöne Thonerde, die keine Schwefelsäure enthält. Die Analyse wurde auf die Art gemacht, dafs ich die Thonerde auf trocknem und auf nassem Wege bestimmte, und die schweflige Säure durch rauchende Salpetersäure und auch durch Hineinleiten von Chlorgas oxydirte. Sie gab mir folgende Resultate:

I. 1,041 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,444 Thonerde.
II. 1,236 Grm. gaben 0,539 Thonerde.
III. 1,165 „ „ 0,608 schwefelsauren Baryt.
IV. 0,960 „ „ 0,582 „ „
V. 1,792 „ mit Chlorgas behandelt gaben 1,192 schwefelsauren Baryt.

Das Wasser wurde aus dem Verlust berechnet.

Diefs giebt in Procenten:

	gefunden. I.	II.	III.	At.	berechnet.
Thonerde	42,60	43,60	„	1	43,01
Schweflige Säure	26,59	27,50	27,50	1	26,86
Wasser	30,81	28,90	„	4	30,13
	100,00	100,00			100,00

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$SO_2 + Al_2 O_3 + 4 H_2 O.$$

Analyse des Aventuringlases.

Der Aventurin ist ein brauner Glasflufs mit einsitzenden kleinen sehr glänzenden Flimmern, die ihm ein eigenthümliches schimmerndes Ansehen geben. Er wurde früher zu Kunst- und Schmucksachen verarbeitet. Man verfertigte ihn zu Murano bei Venedig. Als mein Freund und College Hausmann, dem ich diese historischen Angaben verdanke, 1819 die venetianischen Glasfabriken besuchte, wurde er nicht mehr gemacht, und über die Verfertigungsweise war nichts zu erfahren; sie scheint ein Geheimnifs geblieben zu seyn. Die Angaben, die man darüber in technologischen Werken findet, nach denen er durch Einschmelzen von feinem Gold-, Kupfer-, Messing-, Glimmer- oder Talk-Blättchen in Glas erhalten worden seyn soll, sind unrich-

tig, wie sogleich die mikroscopische Betrachtung des Aventurins deutlich zeigt *).

J. G. Gahn hat zuerst die Beobachtung gemacht, dafs die metallisch-glänzenden Flimmern im Aventuringlase *Krystalle* sind, die sich bei dem Erkalten der geschmolzenen Masse in derselben ausgeschieden haben müssen. Als Hausmann 1807 in Fahlun war, zeigte ihm Gahn diese Krystalle unter dem Mikroscope, die sich als regulär sechsseitige und dreiseitige Tafeln darstellten. In der That gewährt die Betrachtung eines Stückchens Aventurin unter dem Mikroscope, bei nur mäfsiger Vergröfserung und auffallendem Lichte einen überraschend brillanten Anblick; man sieht, dafs jedes Flimmerchen ein regelmäfsiger glänzender Krystall ist. Die Krystalle sind offenbar Segmente von regulären Octaëdern, jedoch so dünn, dafs man niemals ein ganzes Octaëder beobachten kann. Sie sind dabei vollkommen undurchsichtig. Die Glasmasse, worin sie sitzen, erscheint in dünneren Theilen mit gelblicher Farbe durchsichtig, in gewissen Richtungen mit einem Schein ins Blaugrüne.

Die Bildung krystallisirter Körper in Massen, die in hoher Temperatur entstanden sind, verdient immer Aufmerksamkeit, namentlich auch in Bezug auf unsere Vorstellungen von der Bildung der krystallisirten Verbindungen des Mineralreichs, und es war daher von einigem Interesse zu erfahren, was die Krystalle im Aventurin seyn mochten. In der Hoffnung, dafs die Analyse darüber Aufschlufs geben werde, liefs ich von Hrn. Schnedermann mehrere Proben Aventurin analysiren. Da derselbe nicht durch Säuren aufschliefsbar war, so wurde die Zersetzung durch Glühen theils mit kohlensaurem Natron, theils mit kohlensaurem Baryt vorgenommen, und im Uebrigen die gewöhnliche Methode für die Analyse der Silikate angewendet. Es ergab sich, dafs

*) Mit dem Aventuringlase ist nicht die Varietät des Bergkrystalls zu verwechseln, die man wegen ihrer ähnlichen schimmernden Beschaffenheit nach jenem Glase ebenfalls Aventurin genannt hat.

ungleiche Stücke Aventurin, wie schon aus ihrem ungleichen Ansehen vorauszusehen war, in Betreff des Quantitativen der Bestandtheile etwas vairirten, im Uebrigen aber einerlei Bestandtheile enthielten. Im Mittel aus mehreren Analysen wurden aus 100 Theilen folgende Bestandtheile erhalten:

Kieselsäure mit Spuren von Zinnoxyd	65,2
Phosphorsäure " " " "	1,5
Kupferoxyd " " " "	3,0
Eisenoxyd " " " "	6,5
Kalkerde " " " "	8,0
Talkerde " " " "	4,5
Natron " " " "	8,2
Kali " " " "	2,1
Thonerde und Schwefelsäure Spuren	
	99,0.

Aus dieser Zusammensetzung liefs sich nur schliefsen, dafs der Aventurin ein gewöhnliches Glas ist, gefärbt und schimmernd durch Kupfer, wahrscheinlich in Form einer Oxydulverbindung.[1] Allein gegen diese letztere Annahme sprach die vollkommene Undurchsichtigkeit der so unendlich dünnen Krystallblättchen. Die mikroscopische Betrachtung des feinen Pulvers von metallischem Kupfer, welches durch Reduction mit phosphoriger oder schwefliger Säure aus der Auflösung eines Kupfersalzes erhalten worden war, gab hierüber entscheidenden Aufschlufs. Solches Kupferpulver, bei etwa 50 bis 80facher Vergröfserung betrachtet, gewährt einen ganz ähnlichen Anblick, wie die Flimmer im Aventurin; es besteht aus lauter glänzenden octaëdrischen Krystallen, die theils drei-, theils sechsseitige Flächen zeigen. Es ist daher nicht zu zweifeln, dafs die Krystalle im Aventurin aus metallischem Kupfer bestehen, das sich aus dem schmelzenden kupferoxydhaltigen Glase durch Zusatz einer reducirenden Materie krystallisirt ausgeschieden hat. Für diese Annahme sprechen noch zwei Umstände, erstlich, dafs dieses Glas so leicht schmelzbar ist, dafs es noch weit unter dem Schmelzpunkt des Kupfers in Flufs kommt, und zweitens, dafs Hausmann eine braune Kupfergahrschlacke von Biber in Hessen besitzt, welche ganz ähnliche octaëdrische Flimmer einschliefst, wie der Aventurin. (Vergl. Journ. für Chemie u. Physik Bd. XIX. p. 249.)

W.

Ausgegeben am 24ten December 1842.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.
XLV. Bandes zweites Heft.

Der hydroelectrische Strom und die Ursachen seiner abnehmenden Stärke;

von *H. Buff.*

Wenn drei Körper, welche feste Stellungen in der electrischen Spannungsreihe einnehmen, zu einer in sich zurückkehrenden Kette geschlossen werden, so entwickelt sich bekanntlich kein electrischer Strom, weil die an den Berührungsstellen eintretenden Erregungen sich zu zweien, an Gröfse gleichen und entgegengesetzten Kräften zusammensetzen.

Treten aber die electrischen Beziehungen des einen dieser drei Körper zu den beiden andern in einer Weise ein, welche den Bedingnissen der Spannungsreihe nicht entspricht, so können sich die electrischen Erregungen an den Berührungsstellen nicht mehr zu zwei gleichen und entgegengesetzten Kräften zusammensetzen; es mufs vielmehr nach der einen oder andern Seite hin ein Uebergewicht stattfinden; und der electrische Strom ist ein wahrnehmbares Resultat dieses gestörten Gleichgewichtszustandes.

Dieser Fall mufs nun in der Regel eintreten, wenn die Endpunkte eines aus zwei Metallen gebildeten Bogens in eine zusammengesetzte Flüssigkeit tauchen, weil die eingetauchten Metalle auf diese Flüssigkeit gewöhnlich nicht wie auf ein untheilbares Ganze einwirken, sondern weil sie, je nach der Stärke

ihrer Verwandtschaften, bald den einen, bald den andern Bestandtheil der Flüssigkeit vorzugsweise anziehen werden.

Die Ursachen, welche die Entstehung des hydroelectrischen Stroms bedingen, enthalten aber zugleich auch die Bedingungen eines Strebens, den gestörten Gleichgewichtszustand allmählig wieder herzustellen. Die folgenden Versuche scheinen mir vorzugsweise geeignet, dieses Verhalten ans Licht zu stellen.

Wenn man das electrische Verhalten einer ganz concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Zink, zu metallischem Zink, zu Kupfer und zu Platin, vermittelst des Condensators untersucht, so zeigt sich das Platin durch die Berührung mit der genannten Flüssigkeit positiv electrisch, das Kupfer negativ electrisch, das Zink ebenfalls negativ, aber weit stärker erregt.

Senkt man daher Kupfer und Zink gleichzeitig in die Flüssigkeit ein, und verbindet man ersteres mit einer Condensator-Kupferplatte, letzteres mit einer Condensator-Zinkplatte, so ist die Ladung schwächer als durch Zink und Zinkvitriol allein. Platin mit Zink auf ähnliche Weise combinirt, ertheilen dem Condensator eine stärkere Ladung als Zink allein.

Was ist der Grund dieses Verhaltens des Zinks?

Im schwefelsauren Zink oder vielmehr in der Verbindung des Zinks mit dem zusammengesetzten Radikale SO_4, sind die Atome des letzteren mit — E., die des ersteren mit einem entsprechenden Antheile oder einem Aequivalente + E. behaftet. Eine rein gescheuerte Zinkplatte in die Flüssigkeit eingetaucht, äufsert eine anziehende Kraft auf die Atome des Radikals, in Folge einer chemischen Verwandtschaft, welche an allen Berührungspunkten derjenigen des bereits aufgelösten Zinkes zu demselben Radikale ganz gleich seyn mufs. Hierdurch nun erhalten die näheren Bestandtheile der Flüssigkeit eine Lage, welche das Hervortreten ihrer electrischen Kräfte nach bestimmten Richtungen bedingt.

Die Atome des Radikals, welche die ganze Menge von — E., die durch Contakt mit Zink in ihnen erregt werden kann, bereits enthalten, indem sie sich gegen die Oberfläche der Metallplatte richten, wirken durch ihre freie — E. vertheilend auf die natürlichen Electricitäten des Metalls; + E. des letzteren wird gebunden, — E. abgestofsen; und so kommt es, dafs Zink in Berührung mit Zinkvitriol mit freier — E. behaftet erscheint. Die Flüssigkeit dagegen zeigt freie + E., weil in dem Mafse, als die — E. des Radikals durch die + E. der Metallplatte gebunden wird, ihre bindende Kraft auf die + E. der anliegenden Zinkatome in der Flüssigkeit sich mindert.

Der Contakt des Zinks mit Kupfer befördert diese Aktion des ersteren Metalles auf Zinkvitriol; einmal weil dadurch der durch Vertheilung freigewordenen — E. des Zinks ein Abflufs verschafft wird, dann weil das Kupfer, in den negativ electrischen Zustand versetzt, die Fähigkeit empfängt, den positiv electrischen Bestandtheil der Flüssigkeit (die Zinkatome) vorzugsweise anzuziehen.

Die ganze Wirksamkeit dieser Kette ist folglich dahin gerichtet, die Bestandtheile der Flüssigkeit, nach einer Weise zu lagern, ähnlich der in nebenstehender Figur bezeichneten. So lange diese Anordnung noch nicht herbeigeführt ist, so lange bleibt das electrische Gleichgewicht gestört und so lange beobachten wir den electrischen Strom. In dem Mafse aber, als sie sich herstellt, müssen die Aeufserungen des gestörten Gleichgewichtszustandes, und folglich die Stärke des electrischen Stroms sich mindern.

```
    Z R Z R
 — ○ ○ ○ ○ +
    + — + —
 K          Z
```

In der That, ein Paar Zinkkupferstreifen von 4 Linien Breite, gaben bei 2 Linien Einsenkung einen Strom, der die Galvanometernadel anfänglich um 37,2 vergleichbare Grade ablenkte; aber diese Wirkung nahm schnell ab und die Nadel stellte sich nach einer Reihe von Schwingungen in etwa 5 Minuten bei 22.

Wenn man das Kupferende dieser Kette, bevor sie noch geschlossen worden, zu der Kupferplatte des Condensators, das Zinkende zu der Zinkplatte desselben Condensators führte, so wurde, wie gesagt, die erstere positiv, die letztere negativ geladen. Wiederholte man aber diesen Versuch, unmittelbar nachdem sich in der geschlossenen Kette der Strom auf die vorerwähnte Weise entkräftet hatte, so wurden die Condensatorplatten im umgekehrten Sinne geladen, ganz so als ob Kupfer und Zink sich unmittelbar berührten, oder als ob die, beide trennende flüssige Schicht zu den sogenannten Leitern der ersten Ordnung gehörte. Nach und nach verminderte sich aber die Stärke dieser Ladung in entgegengesetztem Sinne, und verwandelte sich, wenn die Kette einige Zeit offen geblieben war, wieder in die zuerst beobachtete.

In der fortdauernd geschlossenen Kette konnte selbst die Ablenkung von 28° sich nicht dauernd erhalten; sie fuhr vielmehr fort, wiewohl äußerst langsam, zu sinken, und nach Verlauf einiger Tage war nur noch ein äußerst geringer Ausschlag bemerkbar. Der eingetauchte Theil des Kupfers hatte sich unterdessen mit einem theils gelblichen, theils mehr ins Weifse spielenden metallischen Ueberzuge bedeckt, der in dem Maße, als er allmählig dicker wurde, mit der Farbe zugleich auch alle übrigen Eigenschaften des metallischen Zinks annahm.

Es ist hiernach augenscheinlich, dafs während das Zink, zufolge seiner unter dem Einflusse des Metallcontaktes gesteigerten Verwandschaft, auf der einen Seite sich des Radikals der Flüssigkeit bemächtigte, auf der andern Seite Zink ausgeschieden wurde, und dafs diese Aktion so lange fordauerte, bis auf beiden Seiten Gleichgewicht entstanden war. Aus der zersetzenden Kraft des Zinks allein, würde sich die beobachtete Wirkung nicht erklären lassen.

Die Zinkplatinkette gab im ersten Augenblicke des Schliefsens mit Zinkvitriol einen beträchtlich stärkeren Ausschlag als die

Zinkkupferkette; er betrug bei gleicher Tiefe der Einsenkung wie vorher wohl 60 vergleichbare Grade. Die Stromstärke verminderte sich aber mit grofser Schnelligkeit und vermochte schon nach 5 Minuten die Nadel nur um 8°,3 abzulenken. Endlich blieb auch hier kaum noch ein sichtbares Zeichen des noch vorhandenen Stroms.

Die Platinplatte hatte sich unterdessen mit einem dichten, schwarzen, fest anhängenden Ueberzug bekleidet, der in reinem Wasser und in der Luft sich wenig zu verändern schien. In verdünnter Schwefelsäure verschwand er langsam, schneller, wenn die damit bedeckte Platte mit einer reinen Platinplatte in Verbindung stand und zwar unter Entwicklung von Gas an der Oberfläche der letzteren. Salpetersäure nahm denselben sogleich weg. Silber- oder Quecksilberlösung wurde davon gefällt. Dieser schwarze Ueberzug konnte also nichts anderes seyn, als Zink, oder als eine Legirung von Platin mit Zink. Es wurde demnach auch in dieser Combination, das Zink auf der einen Seite aufgelöst und auf der anderen niedergeschlagen, und dadurch das electrische Gleichgewicht allmählig hergestellt.

Die Zersetzung des Zinkvitriols ist indessen, wenn auch die Ursache des endlichen Aufhörens des Stroms, gleichwohl nicht die einzige und insbesondere nicht gleich anfangs die Ursache seiner Abnahme.

Nur bei vollkommner Ruhe der Platten, sowie der Flüssigkeit, in welche die erstere eintauchen, bemerkt man eine stetig fortdauernde Abnahme des Stroms, während derselbe durch jede Bewegung oder Erschütterung sogleich wieder verstärkt wird.

Das Gefäfs mit dem Zinkvitriol konnte durch eine geeignete Vorrichtung in eine gleichförmig rotirende Bewegung versetzt werden; während ein Paar eingesenkter Drähte, Platin und Zink ihre Lage nicht änderten, und nach Belieben bei ruhender oder bewegter Flüssigkeit durch den Galvanometerdraht geschlossen werden konnten. Die Bewegung hatte keinen Einflufs auf die

Stärke des zuerst erfolgenden Ausschlags, er betrug in beiden Fällen 80°, entsprechend einer festen Ablenkung der Nadel von 44,5°.

Die Nadel nahm jedoch nach einer Reihe von Oscillationen stets eine niedrigere feste Stellung ein. Hatte man die Flüssigkeit in fortdauernd rotirender Bewegung erhalten (auf deren Schnelligkeit nicht viel ankommt), so stellte sich die Nadel sehr bald bei 22,5° und behauptete diesen Stand mehrere Minuten ganz unveränderlich. Wurde dann die Kette unter fortdauerndem Umdrehen geöffnet und nach Verlauf von zwei Minuten wieder geschlossen, so zeigte sich wieder der Ausschlag von 80°, um wie vorher in die feste Stellung von 22,5° zurückzugehen.

Die Flüssigkeit in Ruhe gesetzt, fuhr die Nadel sogleich fort zu sinken, bis sie endlich bei 2,2° eine feste Stellung nahm, was einem Ausschlage von nur 4° entspricht.

Diese so sehr verminderte Stromkraft, konnte aber durch erneuertes Umdrehen der Flüssigkeit, während die Kette geschlossen blieb, schnell wieder vermehrt werden, und bald befand sich die Nadel wieder auf ihrem früheren Standorte bei 22,5°. Oeffnete man endlich die Kette unter fortdauerndem Umdrehen, und schlofs sie nach einiger Zeit wieder, so wurde auch wieder der anfängliche Ausschlag von 80° erhalten.

Es ist bekannt, dafs jede galvanische Kette, welche einige Zeit geschlossen war, durch Oeffnen einen Theil ihrer früheren Kraft wieder gewinnt. Diefs geschieht, der Zutritt der atmosphärischen Luft mag gestattet oder verhindert seyn, die Flüssigkeit mag auf die Metallplatten einen direkten chemischen Einflufs äufsern oder nicht. Die Ursache der erneuerten Stromstärke kann also wesentlich nur eine mechanisch wirkende seyn. In der That, durch den Eintritt des Stroms ist den Partikeln der Flüssigkeit, die schon oben bezeichnete Richtung ertheilt worden, ich will sie die *Richtung der Zersetzung* nennen; diese Richtung entwickelt sich nicht auf einmal, nicht stofsweise, son-

dern nur nach und nach, und in dem Grade als es geschieht, vermindert sich der Strom. Aber dieser Zustand der flüssigen Theile, durch äufsere Kräfte herbeigerufen, gleicht dem einer gespannten Feder; er währt nur so lange als die Kräfte, welche ihn erzeugten. Das Aufhören des Stroms hat daher den allmähligen Rücktritt der Flüssigkeit in den Normalzustand zur Folge.

Die Bewegung der Flüssigkeit, indem sie die Lage der flüssigen Theile unaufhörlich verändert, widersetzt sich dem Einflusse des Stroms, den Partikeln die Richtung der Zersetzung zu ertheilen, und unterstützt daher das Streben derselben in den Normalzustand zurückzutreten. Könnte durch Bewegung die Richtung der Zersetzung ebenso schnell wieder aufgehoben werden, als sie durch die Kraft der Electricität erzeugt wird, so würde der Strom seine anfängliche Stärke unverändert beibehalten. Durch die in den vorerwähnten Versuchen beschriebenen Umdrehungen konnte aber dieser Effect, während der Fortdauer des Stroms, nur theilweise erzielt werden.

Da die Richtung der Zersetzung eine Funktion des gestörten electrischen Gleichgewichtszustandes und an das Fortbestehen dieses Zustandes selbst geknüpft ist, so kann durch diese veränderte Stellung der flüssigen Partikeln allein der electrische Strom niemals ganz unterbrochen werden. Seine Stärke wird vielmehr nur so weit vermindert werden, bis die Richtkraft der bewegten Electricitäten mit dem Streben der Flüssigkeit den Normalzustand wieder herzustellen ins Gleichgewicht getreten ist.

Da die in dem Sinne der Zersetzung gerichteten Bestandtheile der Flüssigkeit sich wie eine Kraft verhalten, welche der ursprünglichen Betriebskraft des Stroms entgegengesetzt ist, so ist es einleuchtend, dafs die in jenem Sinne geordneten Atome für sich betrachtet, die Fähigkeit besitzen müssen, einen Strom in entgegengesetztem Sinne des ursprünglichen in Bewegung zu setzen.

Zwei Zinkplatten in die concentrirte Zinkauflösung getaucht

und mit den Enden des Galvanometers verbunden, waren für sich unvermögend einen Strom zu erzeugen. Hatte man aber zuvor dieses Paar einer wirksamen galvanischen Kette eingereiht, so dafs an der einen Platte Zink aufgelöst und an der andern wieder abgesetzt wurde, so erfolgte nunmehr ein, freilich bald vorübergehender Strom, im entgegengesetzten Sinne des ursprünglichen.

Die Bestandtheile der zwischen beiden Zinkplatten liegenden Flüssigkeit hatten durch den ursprünglichen Strom die in der Zeichnung angedeutete Richtung erhalten.

2 1
Z R Z R
− + − + − +
Z Z

Die erste Zinkplatte, welche als + Pol gedient und die Atome des Radikals der Flüssigkeit gegen ihre Oberfläche gerichtet hatte, verliert den positiv electrischen Zustand, und folglich ihre überwiegend gegen die Atome des Radikals gerichtete Anziehung nicht augenblicklich. Ihre + E., so wie die — E. der anliegenden Atome des Radikals, fahren fort einander zu binden, ohne doch zu einander überzutreten. Beide Körper befinden sich in demjenigen Zustande electrischer Differenz, welchen je zwei ungleichartige Stoffe bei der Berührung, oder auch welchen die beiden Bestandtheile einer jeden chemischen Verbindung darbieten.

An der andern Zinkplatte dagegen, welche als — Pol gedient hatte und an welcher im Augenblicke des Oeffnens Zink mit Zink in Berührung steht, hindert nichts den Uebergang der Electricitäten zu einander. Verbindet man daher beide Platten, so kann die + E. der ersten zu der zweiten und durch diese in die Flüssigkeit überströmen. Der ursprüngliche Gleichgewichtszustand wird dadurch rascher wieder hergestellt werden.

Wenn man, während beide Zinkstreifen mit der wirksamen Kette verbunden waren, den Zinkvitriol, worin sie tauchten, in rotirende Bewegung setzte, bewirkten sie nach dem Oeffnen

der Kette nur noch einen kleinen Bruchtheil des früher beobachteten Gegenstroms.

Denkt man sich nun wieder den zweiten Zinkstreifen durch einen Platinstreifen ersetzt, so wird ein galvanisches System erhalten, für sich fähig einen Strom zu erzeugen und dem Zinkvitriol die Richtung der Zersetzung einzuprägen. Dieser Widerstand, als eine Funktion des Stroms wird jedoch, wie gezeigt worden ist, niemals die Stärke der ursprünglichen Betriebskraft erreichen können. Nun schliefse man dieses System einer galvanischen Kette von stärkerer, jedoch gleichgerichteter Wirksamkeit, nur auf einige Augenblicke ein, und verbinde dann wieder das Platin mit dem einen, das Zink mit dem andern Ende des Galvanometers. Es wird ein Gegenstrom erfolgen, wiewohl von geringerer Stärke, als vorher zwischen beiden Zinkstreifen. Allmählig wendet sich dann die Nadel durch ihre Gleichgewichtslage auf die andere Seite und stellt sich hier einige Grade über 0. Zum Beweise, dafs die Richtung der Zersetzung unter den gegebenen Umständen stärker entwickelt war, als Platin und Zink für sich dieselbe herbeizuführen vermögen.

Die vorliegenden Mittheilungen enthalten den experimentellen Beweis, dafs dieselbe Ursache, welcher der galvanisch-electrische Strom seine Entstehung verdankt, zugleich die Bedingungen enthält zu einer, vom Augenblicke seines Eintritts anfangenden und bis zu einer gewissen Gränze fortschreitenden Verminderung seiner Stärke. Ich glaube das Auftreten dieses Widerstandes, der von der ursprünglichen Intensität der Betriebskraft abgezogen werden muss, nicht unpassend bezeichnen zu können, als ein Streben, den der Kette eingeschlossenen flüssigen Leiter (oder Leiter der zweiten Ordnung) in einen Leiter der ersten Ordnung zu verwandlen.

Ich komme jetzt auf die andere Ursache der abnehmenden Stromstärke zurück, nämlich auf die veränderte Oberflächenbe-

schaffenheit der Metallplatten, herbeigeführt durch die Zersetzung der Flüssigkeit.

Wir haben gesehen, dafs Platin oder Kupfer, und man darf wohl sagen, jedes andere electronegativere Metall, dem Zink gegenüber, in der Zinkauflösung, allmählig mit Zink bekleidet wird, und dafs dadurch der Strom eine endliche Gränze finden mufs.

Kupfer besitzt zum Radikale der Zinkauflösung begreiflich eine weit geringere Verwandtschaft als das metallische Zink. Gleichwohl wird seine Anziehung vorzugsweise gegen das Radikal und nicht gegen das in der Flüssigkeit enthaltene Zink gerichtet seyn. D. h. Kupfer in Zinkvitriol getaucht, wird negativ electrisch, die Flüssigkeit positiv, so wie es sich aus dem schon oben angeführten electroscopischen Versuche ergab.

Ein 4 Linien breiter Kupferstreifen, mit einem ähnlichen Platinstreifen im Zinkvitriol zu einer Kette verbunden, führte aber nur zu einem schwachen Strom. Denn bei 12 Linien Tiefe der Einsenkung betrug der erste Ausschlag nur 32,5°, entsprechend einer festen Stellung von 18°. Die Nadel nahm dann bei 0,3° eine feste Stellung ein, die durch Umdrehung der Flüssigkeit, selbst bei geöffneter Kette nur unbeträchtlich gesteigert werden konnte.

Das Platin schien hiernach die Beschaffenheit seines Oberfläche geändert zu haben, obschon sein äufseres Ansehen nicht die geringste Anzeige davon gab.

In der That verhielt es sich gegen frisch gereinigtes Platin vorübergehend, wie ein electropositiveres Metall.

Mit reinem Wasser abgewaschen, dann mit Löschpapier trocken gerieben, wieder in die Flüssigkeit eingesetzt und mit dem Kupferstreifen verbunden, wurde die Nadel nur um 1,1 abgelenkt. Hatte man dagegen vor dem Abwaschen mit Wasser die Platinplatte in Salpetersäure getaucht, so nahm sie dem Kupfer gegenüber ihre ganze frühere Wirksamkeit wieder an.

Es ist hiernach wohl nicht zu bezweifeln, dafs sich Spuren

eines electropositiveren Metalles an dem Platin abgesetzt hatten, und dafs davon seine verminderte Wirksamkeit abhängig war. Es ist einleuchtend, dafs eine kräftige und anhaltende Zersetzung des Zinkvitriols in dieser Kette nicht stattfinden konnte: Denn so wie das Zink anfängt, an dem Platin sich abzusetzen, mufs dasselbe, dem Kupfer gegenüber ein Streben zur Erzeugung eines neuen Stroms im entgegengesetzten Sinne bedingen. Es mufs daher bald ein Punkt eintreten, wo diese einander widerstrebenden Erregungen einander aufheben.

Hatte man das Platinkupferpaar vor der unmittelbaren Schliessung, mit einer wirksameren Kette so in Verbindung gesetzt, dafs der Platinstreifen sich mit Zink sichtbar zu bedecken begann, so erhielt man nunmehr bei directer Verbindung beider Metalle, zuerst begreiflicher Weise einen Strom, der von der mit Zink bedeckten Platinfläche durch die Flüssigkeit zum Kupfer ging. Die Stärke dieses Stroms nahm jedoch sehr rasch ab, während die Platinplatte den sichtbaren Zinkansatz verlor, die Nadel überschritt endlich die gewöhnliche Gleichgewichtslage und stellte sich bei 0,3° auf der andern Seite, entsprechend einem schwachen Strome, vom Kupfer gegen das Platin gerichtet.

Ich glaube mich nicht zu täuschen, indem ich behaupte, dafs die beschriebenen Versuche und die daraus abgeleiteten Grundsätze einen Schlüssel liefern zur Erklärung der wechselnden Stärke, die man bei den meisten galvanischen Strömen beobachtet.

Chemische Untersuchung der Haare;

von *J. F. J. van Laer*, Med. Dr.*)

Die chemische Untersuchung der Haare ist seit dem nämli-

*) Aus den „Scheikundige Onderzoekingen, gedaan in het Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool. Tweede Stuck. 1842." vom Verf. mitgetheilt.

chen Schwierigkeiten verknüpft, welche sehr zusammengesetzte organische Materien darbieten; ja man hat dabei mit besonderen Schwierigkeiten zu kämpfen, die man bei vielen anderen Arbeiten nicht zu beseitigen hat. Es ist mir gelungen, diese gröſstentheils bei dieser Untersuchung zu überwinden. Es rührt dieſs zum Theil daher, daſs noch sehr wenige thierische Materien nach ihrem chemischen Verhalten gekannt sind, so daſs die Kenntniſs, die man von einigen von den Haaren abgeschiedenen Stoffen hat, nicht oder nur sehr unvollkommen auf die von den anderen Producten schlieſsen läſst. Hauptsächlich aus diesem Grunde gebe ich hier nur einen Theil dieser Arbeit und werde den anderen später publiciren, wenn durch Untersuchungen mit anverwandten Producten, mit denen ich beschäftigt bin, Vergleichungspuncte mit den Producten aus den Haaren an die Hand gegeben sind, wodurch allein ihre Kenntniſs wahren wissenschaftlichen Werth erlangen kann.

Als allgemeines Resultat meiner chemischen Untersuchungen erwähne ich vorerst:

Daſs in den Haaren einige organische, nicht wesentliche Bestandtheile vorkommen, wozu unter anderen fette Materien gehören;

daſs das Haar Protein in einer bestimmten Form ist und daſs neben dem Protein noch ein eigenthümlicher Bindestoff vorkommt, der bis jetzt noch in keinem anderen Bestandtheil des thierischen Körpers angetroffen wurde;

daſs ferner eine nicht unbeträchtliche Quantität Schwefel darin enthalten ist, der zu den organischen Elementen des Haares gehört;

endlich, daſs wie in allen organisirten Körpern, in dem Haare auch unorganische Bestandtheile vorhanden sind.

Die nachstehenden Untersuchungen sind in dem Laboratorium und unter der Leitung des Hrn. Prof. Mulder ausgeführt worden.

1. *Beschreibung der zu den Untersuchungen verwendeten Haare.* Zur Abscheidung der nicht wesentlichen Bestandtheile wurden dunkelblonde Haare, soviel als möglich von derselben Farbe, genommen. Sie hatten alle Kennzeichen der Reinheit, waren nicht fettig anzufühlen, frei von Pommade und rochen nicht nach ätherischen Oelen. Sie waren durchschnittlich einen Fufs lang; graue waren keine darunter. Die äufsersten Enden waren, wie gewöhnlich bei längeren Haaren, heller gefärbt, als die oberen Theile.

2. *Reinigung der Haare mit Wasser.* — Sie wurden einige Stunden in gewöhnlichem Wasser eingeweicht, alsdann abgewaschen, indem man auf einem Siebe einen Strom Wasser über sie fliefsen liefs. Sie wurden hernach mit destillirtem Wasser abgespült, bei 50 — 60 °C. getrocknet und in ohngefähr zolllange Stücke geschnitten.

3. *Ausziehen mit Aether.* — Die gereinigten Haare wurden wiederholt (fünfmal) mit Aether in der Siedhitze ausgezogen, bis ein Tropfen davon, auf einem Uhrglase verdampft, keinen Fleck mehr zurückliefs. Die Haare verloren hierbei nichts von ihrer äufseren Beschaffenheit.

Die ätherischen Auszüge waren trübe, nicht farblos, aber mehr oder weniger schmutzig von Farbe. Sie rochen nach Aether und Schwefelwasserstoff und setzten nach einiger Zeit eine geringe Menge einer flockigen grauen Materie ab.

Nach dem Abziehen der ätherischen Flüssigkeit im Wasserbade, blieb, da der Aether nicht wasserfrei angewandt worden war, Wasser zurück, auf dem grofse ölartige Tropfen schwammen, während reichliche graue Flocken sich auf dem Boden der Retorte absetzten. Diese Flocken hatten der ätherischen Auflösung die schmutzige Farbe ertheilt.

Der Rückstand in der Retorte wurde in einer Schale zur Trockne verdampft, das aus fetten Materien und den oben erwähnten grauen Flocken bestehende Gemenge, mit kochendem

Aether behandelt und heifs filtrirt. Auf dem Filtrum blieben so die *grauen Flocken A*, frei von fetten Materien zurück.

Die ätherische, gelbe Auflösung setzte beim Erkalten *weifsliche Flocken eines festen Fettes* ab, die durch wiederholte Auflösung und Erkalten ganz weifs wurden *B*.

Die letzte ätherische Auflösung wurde mit den anderen vermischt, eingedampft und erkalten gelassen. Es schied sich eine neue Quantität eines *festen Fettes C* ab, das nach nochmaligem Auflösen dem vorhergehenden ganz ähnlich sah.

Die ätherische Auflösung wurde nun auf —12° abgekühlt, wodurch sich von Neuem festes Fett abschied; es wurde auf einem Filtrum gesammelt und zwischen Fliefspapier bei —40° ausgeprefst. Die zurückgebliebene Substanz wurde 3mal aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sie gelb gefärbt blieb; wir bezeichnen sie mit *D*.

Die ätherische Auflösung, die keine festen Fette mehr absetzte, wurde, sowie auch die alkoholische, zur Trockene verdampft und der Rückstand mit dem alkoholischen Auszug der Haare (4) vermischt.

4. *Ausziehen der Haare mit Alkohol* *). — Die mit Aether behandelten und wieder getrockneten Haare wurden mit Alkohol von 30° Ph. B. = 0,878 spec. Gewicht achtmal in der Siedhitze behandelt, um alle darin auflösliche Materien auszuziehen. Die ersten Auszüge rochen stark nach Schwefelwasserstoff. Sämmtliche Auszüge wurden im Wasserbade abdestillirt, wo ein roth-

*) Vauquelin giebt an (Annal. de Chim. T. LVIII. p. 47.), dafs Alkohol aus schwarzem Haare zwei Fette ausziehe; ein weifses, das sich beim Erkalten in glänzenden Nadeln absetze, und ein graugrünliches, das nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibt. Aus rothem Haar bekam er ein weifses und ein blutrothes Fett. Die rothen Haare wurden, nach Entfernung dieses Fetts, dunkel kastanienbraun. Von allen diesen Angaben habe ich keine bestätigt gefunden.

braunes butterartiges Fett zurückblieb, so wie braune Flocken *X*, die abfiltrirt wurden.

Das rothbraune, butterartige Fett wurde in kochendem Alkohol gelöst und auf — 7° abgekühlt, wo sich ein weifseres Fett absetzte, das durch wiederholte Auflösung ganz rein erhalten wurde *E*. Die alkoholische Auflösung lieferte beim ferneren Abkühlen eine geringe Menge eines festen Fettes *F*, und hinterliefs alsdann nach dem Verdampfen einen rothbraunen Rückstand, der mit rectificirtem Terpentinöl behandelt wurde. Es blieb ein rothbrauner Extractivstoff *G* zurück, während das Terpentinöl ein ölartiges Fett *H* enthielt, das durch Abdestilliren des Terpentinöls mit Wasser erhalten wurde.

5. *Untersuchung der mittelst Alkohol und Aether ausgezogenen Materien.* — Die *graue Flocken A* verbrannten auf dem Platinblech mit wenig Flamme, ohne zu schmelzen und liefsen viel weifse Asche zurück.

Die grauen Flocken X gaben beim Verbrennen mehr Flamme und ebenfalls eine weifse Asche. Beide Materien gehören nicht zu den Bestandtheilen der Haare, sondern waren nur mechanisch anhängend, mit einigen schuppigen Theilchen der letzteren gemengt.

Das *feste weifse Fett B* ist körnig, nicht glänzend, etwas fettig anzufühlend, bei 49° schmelzend, wenig auflöslich in kaltem Alkohol, in warmem dagegen vollständig und beim Erkalten daraus in weifsen Flocken niederfallend. In heifsem Aether löst es sich sehr leicht, ohne beim Erkalten sich daraus abzuscheiden. Die ätherische Auflösung dieses Fetts giebt keine Niederschläge mit einem ätherisch-alkoholischen Auszug von Galläpfeln, mit Platinchlorid, essigsaurem Blei- und Kupferoxyd, mit Eisen- und Quecksilberchlorid. Es wird aus der ätherischen und alkoholischen Auflösung durch Wasser niedergeschlagen.

Die alkoholische Auflösung reagirt nicht sauer; es schmilzt auf einem Platinblech, verbrennt ohne Rückstand und wird durch

Schwefelsäure gelb gefärbt. Von Kalilauge wird es aufgelöst und auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich eine fette Säure ab, die die Eigenschaften der Margarinsäure hat.

Das Fett *B* ist demnach *Margarin*.

Das *feste weifse Fett C* ist im Ansehen wenig von *B* ununterschieden. Es schmilzt bei 60°, löst sich wenig in kaltem, absolutem Alkohol, beim Erwärmen dagegen leicht, und fällt in weifsen Flocken wieder heraus. Es löst sich leichter in kaltem Aether, als in Alkohol. Die Auflösung wird durch Platin-, Eisenchlorid und essigsaures Bleioxyd gefällt. Die alkoholische Auflösung reagirt sauer. Es ist demnach *Margarinsäure*.

Das *feste, weifse Fett D*, das bei 52° schmilzt, ist ein Gemenge von Margarin und Margarinsäure, und das bei 30° schmelzende feste Fett verhielt sich wie ein Gemenge von Margarinsäure und Elain.

F war eine sehr geringe Menge eines braunen festen Fettes, das beim Kochen mit Wasser den extractartigen Stoff abgab. Das Ganze wurde nun zu *G H* gefügt, da kein eigenthümliches Fett darin enthalten seyn konnte.

G. H wurde mit rectificirtem Terpentinöl ausgezogen, wobei eine schön rothe, extractartige Materie zurückblieb, die durch Destillation mit Wasser von dem anhängenden Terpentinöl befreit wird *G*. Die Auflösung in Terpentinöl wird mit Wasser gemengt und destillirt. Es blieb ein Fett *H* zurück, welches sich wie Margarin und Elain verhielt. *G* mufs nach Berzelius Lehrb. IX. S. 383. Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium, milchsaures Ammoniak und eine farblose, dem Fleischextract ähnliche Materie enthalten. Diese Salze rühren von der Ausdünstung her und gehören nach Berzelius nicht zur Zusammensetzung der Haare.

G und *H* in einer Retorte auf 120° erwärmt, gaben ein stark saures Destillat, das nach Haaren roch, sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischte und weder mit salpetersaurem

Quecksilberoxydul, basisch essigsaurem Bleioxyd, noch mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag gab.

Es wurden nun *G* und *H* mit Terpentinöl erwärmt, wodurch das Fett aufgelöst wurde; der rothe Körper erhärtete beim Erkalten. Die Auflösung in Terpentinöl war braunroth gefärbt; sie wurde abgegossen, der rothe Körper noch einmal warm mit Terpentinöl ausgezogen, wieder abgegossen und sowohl das Terpentinöl, als auch der rothe Körper, jedes für sich, mit Wasser destillirt.

Die rothe Materie löste sich beim Kochen mit Wasser theilweise auf; das Destillat reagirte sauer; salpetersaures Silberoxyd wurde stark davon gefällt, Platinchlorid wenig. Ein Platindraht damit befeuchtet, färbte die Spiritusflamme stark gelb. Mit Aetzkali und salpetersaurem Silberoxyd gekocht, fand Reduction des Silbers Statt. Man hat also *Chlornatrium*, *Chlorkalium* und *milchsaures Ammoniak*. Mit kleesaurem Ammoniak, Blutlaugensalz und Galläpfeltinktur entstand kein Niederschlag.

Nach dem Verdampfen zur Trockne blieb eine geringe Menge eines braunen, klebrigen, extractartigen Stoffs zurück, der durch basisch essigsaures Bleioxyd, so wie durch Sublimat gefällt wird. Es ist diefs ein *in Wasser löslicher Extractivstoff.*

Durch Alkohol und Aether wird aus den blonden Haaren kein Farbstoff ausgezogen, sondern nur ein weifses Fett und eine rothe, extractartige, in Wasser unlösliche und in Alkohol lösliche Materie. Die Angaben von Vauquelin sind demnach unrichtig, insofern dunkel blonde Haare nach dem Ausziehen mit Aether und Alkohol dieselbe Farbe behalten. Dunkelblonde Haare werden nach mehrmaligem Behandeln mit Wasser in der Siedhitze röthlich und da hiebei viel Schwefelwasserstoff entweicht, so läfst sich schon hieraus mit Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs die organischen Bestandtheile der Haare beim Kochen zersetzt und in neue Producte verwandelt werden.

Berzelius erwähnt, dafs das durch Alkohol aus den Haaren ausgezogene Fett sauer reagire und aus Margarin- und Oelsäure bestehe. Diefs habe ich bestätigt gefunden, nur war es von schwarzem Haar nicht graugrün gefärbt.

Beim Verdampfen des letzteren ölartigen Fettes verbreitet sich ein starker Geruch nach Haaren, der zugleich sauer zu seyn scheint. Diefs läfst auf eine flüchtige Fettsäure in den Haaren schliefsen, es ist mir aber nicht geglückt eine hinlängliche Quantität davon abzuscheiden.

Der rothe, in Wasser unlösliche Körper *G* löst sich mit schön rother Farbe in Alkohol. Die Auflösung wird von essigsaurem Blei- und Kupferoxyd, so wie von Platin- und Quecksilberchlorid nicht gefällt. Die Substanz selbst verbrennt vollständig, indem sie schmilzt und einen thierischen Geruch verbreitet. Sie löst sich leicht in Kalilauge und wird durch verdünnte Schwefelsäure daraus wieder niedergeschlagen. Von concentrirter Salpetersäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur ohne Veränderung aufgelöst, in der Siedhitze nicht entfärbt und durch Wasser wieder gefällt.

H bildete, nach Entfernung des Terpentinöls durch Destillation mit Wasser ein fettiges, bräunlich gefärbtes, dickflüssiges Oel, mit einigen krystallinischen Körnern gemengt. Die Auflösung in Alkohol und Aether reagirte nicht sauer und gab mit essigsaurem Kupferoxyd und Platinchlorid keine Niederschläge. Auf dem Platinblech verbrannte es ohne Rückstand. Es ist demnach Elain, mit etwas Margarin gemengt.

Aus den vorstehenden Versuchen geht hervor, dafs mittelst Alkohol aus den Haaren: *Margarin, Margarinsäure, Elain, ein in Wasser löslicher, brauner extractartiger Stoff, Chlornatrium, Chlorkalium und milchsaures Ammoniak* ausgezogen wird.

6) *Verhalten der Haare gegen einige Reagentien.* — Die mit Aether und Alkohol ausgezogenen und getrockneten, in Farbe und Ansehen ganz unveränderten Haare wurden in verschlosse-

nen Flaschen einige Tage mit nachstehenden Reagentien in Berührung gebracht.

Mit Kalk-, Barytwasser und starkem Ammoniak veränderten sie sich nicht. Kalilauge (1 Th. Kali auf 8 Wasser) färbte sich gelbgrau, die Haare waren theils aufgelöst, theils noch als dünne zusammenhängende, wie ursprünglich gefärbte Fasern sichtbar. In concentrirter Lauge lösten sie sich ganz mit dunkel-graubrauner Farbe auf, unter Entwicklung von Ammoniak. Durch verdünnte Schwefel- und Essigsäure entstand ein in überschüssiger Säure wieder löslicher Niederschlag, welche Eigenschaften dem Protein angehören.

Nach Vauquelin entwickelt starke Kalilauge aus den Haaren Schwefelwasserstoff-Ammoniak, während er mit verdünnter Kalilauge aus schwarzem Haare ein dickes, schwarzes, Eisen und Schwefel enthaltendes Oel, aus rothen Haaren ein gelbes Oel erhielt. Dieses Verhalt.n konnte ich nicht beobachten.

Mit Essigsäure und verdünnter Salzsäure erlitten die Haare keine Veränderung. In concentrirter Salzsäure hatten sie sich nach einigen Wochen bis auf einige schwarzen Flocken aufgelöst. Die Flüssigkeit war bei Abschlufs der Luft nicht blau geworden. An der Luft zeigen aber die Haare mit Salzsäure dieselben Farbenänderungen, wie das Protein.

Verdünnte Salpetersäure zeigte keine Einwirkung auf die Haare. In concentrirter, nicht rauchender, verschwand die blonde Farbe, indem eine orangegelbe an ihre Stelle trat; die Haare schienen dünner geworden zu seyn. Nach 4 Wochen waren sie, bis auf wenige gelbe Flocken, ganz aufgelöst, unter Entwicklung von Stickoxydgas und Bildung von Xanthoproteinsäure. Nach Vauquelin entsteht zuletzt Oxalsäure und das Welter'sche Bitter. Ich komme hierauf später zurück.

Verdünnte Schwefelsäure greift die Haare nicht an; in concentrirter entfärbten sie sich nicht, bildeten aber, ohne sich aufzulösen, eine gallertartige Masse.

Nach Vauquelin sollen sich die Haare in Schwefel- und Salzsäure mit rosenrother Farbe auflösen und sich bei rothen Haaren ein rothes, bei schwarzen Haaren ein schwarzes Oel auf der Oberfläche absondern. Ich habe diefs nicht wahrnehmen können.

7) *Verhalten der Haare gegen Chlor.* — Zu den Mitteln, die man hat zur Abscheidung und Untersuchung der wesentlichen Bestandtheile der Haare gehört das Chlor. Der als Bindemittel dienende Körper wird davon ganz zersetzt, der Schwefel und die unorganischen Materien werden abgeschieden und aus dem Hauptbestandtheil der Haare, dem Protein, entsteht eine chlorigsaure Verbindung, die sich in jeder Hinsicht wie die aus Fibrin, Albumin, Casein etc. bereitete verhält. Der in dem Haare vorhandene Schwefel scheint sich mit dem Chlor zu vereinigen und diese Verbindung wieder durch Wasser zersetzt zu werden; wenigstens wird durch Chlor aus dem Protein der Haare der ganze Schwefelgehalt abgeschieden.

Mit Alkohol und Aether ausgekochtes blondes Menschenhaar wurde in Wasser vertheilt und Chlor hindurch geleitet. In der ersten Viertelstunde bemerkt man keine Veränderung, später entfärben sich die Haare mehr und mehr, und nach achttägiger, durch gelinde Erwärmung unterstützter Einwirkung hatten die Haare ihre Form noch nicht verändert, sich aber ganz entfärbt.

Die mit Chlor behandelten Haare wurden mit Wasser abgewaschen, bis es nicht mehr sauer abflofs, und an der Luft getrocknet. Selbst nach mehreren Wochen riechen sie noch nach chloriger Säure; sie sind drahtförmig, von dem Ansehen der gelben Seide und rauh anzufühlen. In Ammoniak lösen sie sich unter Entwicklung von Stickgas auf; bei 100° werden sie nicht verändert *).

---

*) Vauquelin giebt an, dafs die Haare durch Chlor in eine klebrige, terpentinartige Masse verwandelt werden, von der sich ein Theil in Wasser, der andere in Alkohol auflöse.

Zu den nachstehenden Analysen wurde die Verbindung des Chlors mit Haaren von Menschen und Pferden verwendet. Die letztere war weniger hell, mehr hochgelb gefärbt, obwohl sie sehr lang der Einwirkung des Chlors ausgesetzt war. Beide waren bei 120° getrocknet.

I. 0,726 der Chlorverbindung von Menschenhaar gaben 1,287 Kohlensäure und 0,397 Wasser.

II. 0,796 gaben 1,430 Kohlensäure und 0,436 Wasser.

I. 0,479 gaben 116 C. C. Stickgas vor dem Versuch bei 16° C. und 774,4 mm. Druck, und 170 C. C. bei 14° C. und 774,5 mm. nach dem Versuch.

II. 1,182 gaben 0,360 Chlorsilber.

III. 1,218 der Chlorverbindung von Pferdehaar gaben 2,121 Kohlensäure und 0,652 Wasser.

IV. 0,721 gaben 1,257 Kohlensäure und 0,385 Wasser.

V. 1,101 gaben 0,338 Chlorsilber.

Diefs entspricht in 100 Th.:

	I.		II.		III.		IV.
Kohlenstoff	49,02	—	49,67	—	48,15	—	48,07
Wasserstoff	6,08	—	6,08	—	5,94	—	5,93
Stickstoff	14,09	—	„	—	„	—	„
Sauerstoff	18,20	—	„	—	„	—	„
Chlorige Säure . .	12,61	—	„	—	„	—	12,61

Wenn man erwägt, dafs die Chlorverbindung keiner weiteren Reinigung unterworfen wurde, als dafs die Haare zuvor mit Alkohol und Aether ausgekocht waren, so läfst sich aus obigen Zahlen kein anderer Schlufs ziehen, als dafs die Verbindung chlorigsaures Protein ist, das nach Mulder *) nach folgender Formel zusammengesetzt ist:

*) Bulletin 1839. p. 400.

				in 100 Th.:
40	At.	Kohlenstoff	. . . . .	48,76
62	»	Wasserstoff	. . . . .	6,16
10	»	Stickstoff	. . . . . .	14,11
12	»	Sauerstoff	. . . . . .	19,13
1	»	Chlorige Säure	. . . .	11,84.

Um nachzuweisen, dafs obige Verbindung wirklich chlorigsaures Protein ist, löste ich die aus Menschenhaaren entstandene in flüssigem Ammoniak auf, dampfte ab und zog den Salmiak mit Alkohol aus; der Rückstand mufste in diesem Fall Oxyprotein seyn.

0,347 bei 120° getrocknet, gaben 0,657 Kohlensäure und 0,209 Wasser.

0,349 gaben bei 13° und 755,2mm. 107,5 C. C. Stickgas vor dem Versuch und 155,5 C. C. bei 19° und 756,7mm. nach dem Versuch.

Diefs entspricht:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . . .	52,35	—	40	—	52,44
Wasserstoff . . .	6,67	—	62	—	6,64
Stickstoff	15,07	—	10.	—	15,19
Sauerstoff	25,91	—	15.	—	25,73.

Diefs ist also Oxyprotein, aber wasserfrei und nicht von der Zusammensetzung, wie man es aus Eiweifs oder Fibrin erhält, wo seine Formel = C_{40} H_{64} N_{10} O_{16} ist.

Aus obigen Versuchen ersieht man, dafs die Hauptsubstanz der Haare, oder die woraus ihre primitiven Fasern bestehen, nichts anderes als eine Proteinverbindung ist. Ich werde später auf die Beziehung zurückkommen, in welcher diese Proteinverbindung mit dem Fibrin, Albumin, Casein u. s. w. steht. Es ergiebt sich ferner daraus, dafs alle andern wesentlichen Bestandtheile des Haares durch Chlor in Wasser auflöslich und also zersetzt werden, namentlich der Bindestoff der primitiven Fasern,

der Schwefel und die anorganischen Materien. Die Eigenschaften des chlorigsauren Proteins aus Haaren, so wie die des Oxyproteins aus Haaren, sind ganz dieselben, wie die der entsprechenden, auf andere Weise dargestellten Materien; letzteres ist indessen in Wasser schwer löslich, was offenbar daher rührt, dafs das Oxyprotein aus Eiweifs 1 At. Wasser enthält, während das aus Haaren wasserfrei ist.

Das Protein der Chlorverbindung der Haare ist in den primitiven Fasern enthalten, während der Bindestoff dieser Fasern durch den Einflufs des Chlors zersetzt und in Wasser auflöslich geworden ist. Aus der Analyse des Oxyproteins, wonach dieser Körper so rein ist, als man ihn aus irgend einem anderen chlorigsauren Protein erhalten kann, läfst sich schliefsen, dafs alle anderen Bestandtheile. die Primitivfasern ausgenommen, aus der chlorigsauren Verbindung (wenigstens aus der des Menschenhaars) abgeschieden sind. Die Auflockerung der Primitivfasern unter dem Einflufs des Chlors zeigt in der That, dafs der Bindestoff dieser Fasern in der Flüssigkeit aufgelöst wird.

Man kann hiernach das Verhalten vieler Agentien gegen die Haare von vornherein bestimmen. Die in den Haaren enthaltene Protein-Verbindung zeigt indessen mehrere Abweichungen von dem Fibrin, Albumin und Casein, so dafs es unerläfslich ist, das Verhalten näher zu beschreiben.

Das Wasser, in welchem die Haare mit Chlor behandelt wurden, ist nach der Filtration farblos. Beim Abdampfen liefert es eine braune Masse. Es enthält chlorigsaures Protein in geringer Menge aufgelöst, das durch die Salzsäure (die bei der Bildung des chlorigsauren Proteins durch Wasserzersetzung entstanden ist) und Wärme in Huminsäure umgewandelt wird. Neben allen Salzen, dem Eisen und anderen Materien, mufs dieses Wasser auch ein Product der Zersetzung des Bindestoffs der Primitivfasern enthalten. Um dieses nachzuweisen, wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und abgedampft. Allein die

Gegenwart des aufgelöst gebliebenen Proteïns machte jede weitere Untersuchung zu sehr verwickelt, als dafs man auf diese Weise über die Natur dieser Zersetzungsproducte ins Klare gelangen könnte.

8) *Einwirkung von Kalilauge auf Haare.* — Mit Alkohol und Aether ausgezogene Menschenhaare wurden in Kalilauge (1 Th. Kali auf 36 Th. Wasser) bei 30—40° C. aufgelöst. Es entwickelte sich Ammoniak hierbei. Die Flüssigkeit wurde von einigen schwarzen Theilchen abfiltrirt und die gelbe, sehr helle Flüssigkeit mit Essigsäure gefällt. Der flockige Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen bei 120° der Elementar-Analyse unterworfen.

0,219 gaben 0,002 Asche = 0,7 pCt.

0,262, worin 0,260 reine Materie, gaben 0,512 Kohlensäure und 0,165 Wasser.

0,703, worin 0,697 reine Materie, gaben bei 13° und 757,2 mm. 102 C. C. Stickgas vor dem Versuch und 205 C. C. bei 16° und 750,1 nach dem Versuch.

Diefs entspricht:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	54,38	—	40	—	55,29
Wasserstoff	7,03	—	62	—	7,00
Stickstoff	16,91	—	10	—	16,01
Sauerstoff	21,68	—	12	—	21,70.

Bei dieser Berechnung habe ich die von Mulder für das Protein gefundene Formel angenommen.

Scherer *) erhielt bei seiner ausführliche Untersuchung über die proteinartigen Stoffe für Protein aus Haaren und aus Horn ganz gleiche Zahlen.

Aus dem Verhalten des Kalis gegen die Haare läfst sich das der anderen Alkalien ableiten. Es ist bekannt, dafs Kalk-

*) Diese Annal. Bd. XL. p. 60.

brei, auf die Haare gestrichen, dieselben so weich macht, dafs man sie von einigen Theilen des Körpers leicht wegnehmen kann *). Auch hier findet dieselbe Einwirkung Statt, wiewohl in geringerem Grade, als mit Kali. Es entsteht ein Kalk-Proteat, das zuerst das Haar zerstört, aber zugleich auch die an der Wurzel liegenden Primitivfasern von dem in die Haut eingedrungenen Theil der Wurzeln leicht trennbar macht.

Es war nun noch die Kaliauflösung, aus der durch Säuren Protein gefällt war, näher zu untersuchen, um wo möglich die Natur des Bindestoffes auszumitteln. Es verdient hier erwähnt zu werden, dafs die Auflösung der Haare in Kali viel schneller Ammoniak entwickelt, als die von Fibrin, Albumin und Casein und dafs die in dem Haar vorhandene bedeutende Menge Schwefel, von dem Kali aufgenommen wird. Dieser letztere mag nun mit dem Bindestoff verbunden gewesen seyn oder nicht, so bleibt es doch unwahrscheinlich, dafs der Bindestoff von dem Kali unverändert aufgelöst und wieder abgeschieden wird.

Versetzt man die Auflösung der Haare in schwacher Kalilauge mit Essigsäure oder Salzsäure, so dafs die Flüssigkeit keit sauer reagirt, wodurch alles Protein gefällt wird, so bleibt ein anderer Körper in der Flüssigkeit aufgelöst, der durch einen Zusatz von neuer Säure niedergeschlagen werden kann. Dieser Niederschlag ist im Ansehen und in der Zusammensetzung von dem Protein verschieden und kann nach verschiedenen Bereitungsweisen von constanter Zusammensetzung erhalten werden, wenn man das Protein zuvor sorgfältig aus der Auflösung gefällt hat. Ich habe einen solchen Niederschlag vorsichtig dargestellt, gut ausgewaschen und der Analyse unterworfen. Sowohl das Protein wie der zweite Niederschlag wurde durch Salzsäure abgeschieden.

---

*) Vergl. Berzelius Lehrb. Bd. IX. S. 385.

0,376 dieses zweiten, bei 120° getrockneten Niederschlags gaben 0,727 Kohlensäure und 0,239 Wasser.

0,302 gaben 111,25 C. C. Stickgas vor dem Versuch, bei 14°,5 und 754,5 mm. und 150 C. C. bei 16° und 753,2 mm. nach dem Versuch.

Vergleichen wir hiermit die Resultate, die Scherer erhielt mit dem durch einen zweiten Zusatz von Essigsäure erhaltenen Niederschlag, nachdem das Protein durch die nemliche Säure schon gefällt war, so ergiebt sich, dafs ein Ueberschufs von Essigsäure oder Salzsäure den nemlichen Körper aus der alkalischen Auflösung abscheidet.

	van Laer.		Scherer. I.		Scherer. II.
Kohlenstoff . . .	53,44	—	53,52	—	53,54
Wasserstoff . . .	7,04	—	7,17	—	6,95
Stickstoff	14,51	—	14,80		
Sauerstoff	25,01	—	24,51.		

Die Uebereinstimmung zwischen dem zu Giefsen und zu Utrecht dargestellten Körper ist vollkommen und es unterliegt keinem Zweifel, dafs er eine eigenthümliche, bestimmte Verbindung darstellt.

Die Formel, womit die gefundenen Zahlen am nächsten übereinstimmen, ist:

40 At.	Kohlenstoff	53,36
62 »	Wasserstoff	6,75
10 »	Stickstoff	15,45
14 »	Sauerstoff	24,44.

Diefs ist die Formel des Proteins plus zwei At. Sauerstoff; es wäre also ein Bioxyd des Proteins, so wie das Oxyprotein von Mulder ein Tritoxyd ist, welcher Name auch fernerhin beibehalten werden sollte.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind folgende: Es ist ein nach dem Auswaschen hellgelber Niederschlag, der beim Trock-

nen an der Luft zu einer schwarzen, glänzenden, harzartigen Masse zusammenfliefst; bildet beim Zerreiben ein dunkel bernsteingelbes Pulver. Beim Erhitzen bläht sie sich stark auf, wie Horn, und läfst eine schwer verbrennliche Kohle.

Er ist bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser unlöslich, beim Sieden damit wird das Wasser gelblich weifs und der gröfste Theil des Körpers setzt sich als eine klebrige Masse an den Wänden des Glases fest. In Alkohol löst er sich gar nicht; in verdünnter Essigsäure beim Erwärmen aber ganz, ohne durch einen weiteren Zusatz von Säure wieder gefällt zu werden. Er löst sich ferner in verdünnter Salz-, Schwefel- und Salpetersäure. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich bei gewöhnlicher Temperatur mit gelber Farbe; durch Wasser wird er daraus gefällt.

Mit starker Salpetersäure entsteht ebenfalls eine gelbe Farbe, aber *nicht so stark als mit Protein;* nach dem Kochen wird die Flüssigkeit hell-orangegelb.

Die Auflösung in Säuren giebt mit gelbem und rothem Blutlaugensalz, mit Gallustinktur, Gallussäure und Kali, so wie mit essigsaurem Bleioxyd Niederschläge.

Die Substanz löst sich ferner in Ammoniak und in Kali, und wird daraus durch verdünnte Säuren wieder gefällt.

Dieser merkwürdige Körper verdient, so wie auch das Protein-Tritoxyd, eine nähere Untersuchung.

Aus der Bereitungsweise des zweiten Niederschlags könnte man schliefsen, dafs er Protein eingemengt enthalte. Diefs ist indessen keineswegs der Fall. Wenn man eine Auflösung von Fibrin oder Albumin in Kali durch Essig- oder Salzsäure fällt, bis die Flüssigkeit anfängt sauer zu reagiren, so wird kein Protein mehr niedergeschlagen, es bleibt aber etwas davon in Auflösung, welches durch neuen Säurezusatz nur auflöslicher wird. Eine Verunreinigung des zweiten Niederschlags mit dem ersten ist demnach nicht möglich.

Leitet man Chlor durch die alkalische Auflösung der Haare, aus der mit Salzsäure das Protein ausgefällt ist, so erhält man chlorigsaures Protein und alsdann durch Einwirkung des Chlors auf das Proteinbioxyd eine andere, ähnliche Verbindung, die sich aber nicht so leicht bildet und defshalb frei von Protein dargestellt werden kann.

Die erste durch Einleiten von Chlor in die alkalische Auflösung entstehende Verbindung hat folgende Zusammensetzung:

0,300, bei 129° getrocknet, gaben 0,515 Kohlensäure und 0,167 Wasser.

	gefunden.		berechn. nach $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12},\ Cl_2\ O_3$.
Kohlenstoff	47,46	—	48,76
Wasserstoff	6,17	—	6,16.

Der gefundene Kohlenstoff kann durch Beimengung der chlorigsauren Verbindung des zweiten Niederschlags zu klein ausgefallen seyn; in jedem Fall ersieht man hieraus, dafs man, nach dem Fällen von Protein aus einer alkalischen Auflösung durch Salzsäure, mittelst Chlor eine neue Menge der chlorigsauren Verbindung abscheiden kann. Das nämliche geschieht mit Protein aus coagulirtem Eiweifs. Ein solcher Niederschlag gab mir bei 120° getrocknet, von 0,330—0,581 Kohlensäure und 0,175 Wasser.

Kohlenstoff	48,68
Wasserstoff	5,90.

Nach dem Abfiltriren des durch Salzsäure aus der alkalischen Auflösung gefällten Niederschlags kann man durch successives Einleiten von Chlor und Abfiltriren der entstandenen Verbindung, letztere auf ihre constante Zusammensetzung untersuchen. I., II. u. III. der nachstehenden Analysen sind auf die Art dargestellte, sorgfältig gewaschene und bei 100° getrocknete chlorigsaure Verbindungen. — I. ist von einer andern Portion Haar; II. u. III. sind von derselben Auflösung der Haare, aber nacheinander durch Chlor gefällt.

I. 0,454 gaben 0,758 Kohlensäure und 0,285 Wasser.
0,658 „ 0,189 Chlorsilber.
II. 0,543 „ 0,900 Kohlensäure und 0,287 Wasser.
0,543 „ 106 C. C. Stickgas bei 15° und 772,9mm. vor dem Versuch und 156,5 C. C. bei 16° und 773mm. nach dem Versuch.
0,353 gaben 0,109 Chlorsilber.
III. 0,405 „ 0,670 Kohlensäure und 0,211 Wasser.

Diefs entspricht:

	I.	II.	III.	At.	berechnet.
Kohlenstoff	46,16	45,83	45,74	40	46,34
Wasserstoff	5,74	5,85	5,77	62	5,87
Stickstoff	„	11,25	„	8	10,75
Sauerstoff	„	24,30	„	17	25,78
Chlorige Säure . . .	11,89	12,77	„	1	11,26.

Das chlorigsaure Protein enthält 2 At. Stickstoff mehr und 5 At. Sauerstoff weniger. Die neue Verbindung ist nicht aus dem Protein, sondern aus dem Protein-Bioxyd entstanden. Beim Zusammenkommen von C_{40} H_{62} N_{10} O_{14} mit Chlor wird ein Aeq. Stickstoff entzogen, das mit 3 Aeq. Wasserstoff sich zu Ammoniak vereinigt. Der Sauerstoff des zersetzten Wassers (3 O) verbindet sich mit dem Proteinbioxyd zu C_{40} H_{62} N_8 O_{17} $+$ Cl_2 O_3.

Diefs liefert einen neuen Beitrag zur Kenntnifs des Proteins und lehrt uns ein neues Oxyd desselben kennen, das sich dem Proteintrioxyd anschliefst.

Die neue Chlorverbindung ist eine weifsgelbe, nach dem Trocknen halbdurchscheinende Masse, die nach Tagen noch nach chloriger Säure riecht; wenn sie an der Luft nicht gut getrocknet ist, so schmilzt sie schon bei 35°, wie der chlorigsaure Leim.

Auf dem Platinblech verbreitet dieselbe einen starken Safrangeruch und verbrennt schwierig ohne Rückstand.

In Wasser ist sie unlöslich; beim Kochen damit scheidet sich eine weifse, klebrige Materie ab, die in Essigsäure voll-

kommen löslich ist. In Ammoniak, sowie in Kali löst sie sich leicht auf und wird durch Schwefelsäure wieder daraus gefällt. In Alkohol von 30° ist sie fast ganz, in absolutem vollkommen löslich. In concentrirter Salpetersäure löst sie sich ohne gelbe Färbung auf; Blutlaugensalz färbt die Flüssigkeit blutroth, ohne Bildung eines Niederschlags.

Ich will hier nun noch kurz andeuten, auf welche Weise das Proteinbioxyd, $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{14}$ aus dem Haare unter dem Einflufs des Kalis entsteht. In dem Haare ist Protein enthalten, verbunden mit einer Quantität Schwefel, die 2 Aeq. beträgt, also $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12}\ S_2$. Wenn nun dieses Schwefelprotein in Kali aufgelöst wird, so entstehen 2 KO aus 2 KS, während die freiwerdenden beiden Sauerstoffatome sich mit Protein zu $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{14}$ verbinden.

So wie das Proteintritoxyd, $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{15}$, durch Ammoniak aus dem chlorigsauren Protein durch Aufnahme von 3 At. Sauerstoff gebildet ist, ebenso entsteht das Proteinbioxyd unter oxydirenden Umständen, wo nur 2 At. Sauerstoff aufgenommen werden. Diefs führt zu der Vorstellung, dafs es mehrere Oxydationsstufen des Proteins giebt und bestätigt die früheren Beobachtungen, dafs die Elemente des Proteins sehr innig verbunden sind.

Es ist merkwürdig, dafs die Verbindung des Proteins mit Schwefel in dem Haar so leicht zersetzt wird. Wenn man z. B. Haare mit Wasser, selbst mit Alkohol oder Aether kocht, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas. Die Ursache hiervon ist ohne Zweifel die Einwirkung der in den Haaren vorhandenen Alkalien auf den Schwefel, die Bildung von Sulfureten und die Zersetzung derselben durch in den Haaren enthaltene Säuren.

Die Quantität des Proteinbioxyds und des Proteins selbst, die man aus einer Auflösung von Haaren in Kali durch eine Säure abscheiden kann, ist bei verschiedenen Auflösungen auch sehr verschieden. Aus einer sehr verdünnten Auflösung erhält

man mehr Protein, aus einer concentrirten mehr Proteinbioxyd, was sich daraus erklären läfst, dafs in dem ersten Fall wohl eine Abscheidung des Schwefels von dem Protein, aber keine Zersetzung des Kalis, keine Bildung von Schwefelkalium vor sich geht. Da die Substitution von S_2 und O_2 hierbei niemals vollkommen ist, so wird immer Protein und Proteinbioxyd gebildet. Bei völliger Zersetzung dürfte nichts als Bioxyd und Schwefelkalium entstehen.

Aus dem Angeführten erklärt sich nun auch leicht, warum Chlor mit den unveränderten Haaren chlorigsaures Protein, $C_{40} H_{62} N_{10} O_{12} + Cl_2 O_3$, mit einer Auflösung derselben in Kali aber eine andere Verbindung, $C_{40} H_{62} N_8 O_{17} + Cl_2 O_3$ hervorbringt.

Es müssen nämlich erst 2 At. Sauerstoff von dem Kali an das Protein treten, wo alsdann aus dem entstandenen Bioxyd die neue Chlorverbindung hervorgeht.

9. *Analyse der Haare.* — Blondes, mit Alkohol und Aether ausgezogenes bei 120° getrocknetes Menschenhaar wurde verbrannt.

0,181 gaben 0,001 Asche.

0,855 „ 1,557 Kohlensäure und 0,488 Wasser.

0,454 „ 0,260 Wasser.

0,232 „ bei 13° und 764,4 mm. 125 C. C. Stickgas vor dem Versuch und 159 C. C. bei 16° und 767,6 mm. nach dem Versuch.

Diefs entspricht:

			Scherer *)		
	I.	II.	I.	II	III.
Kohlenstoff	50,65	„	51,53	50,65	50,62
Wasserstoff	6,36	6,39	6,69	6,77	6,61
Stickstoff	17,14	„	17,94	„	„
Sauerstoff / Schwefel	25,85	„	23,84	„	„

*) Diese Annal. XL. p. 55.

Es folgt hieraus, dafs die Haare mehr Stickstoff und mehr Sauerstoff (und Schwefel), dagegen weniger Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten als das Protein.

Nehmen wir in dem Haare als mittleres Resultat 5 pCt. Schwefel an, so haben wir folgende Zusammensetzung:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	50,65	—	53	—	50,12
Wasserstoff	6,36	—	82	—	6,33
Stickstoff	17,14	—	16	—	17,52
Sauerstoff	20,85	—	17	—	21,03
Schwefel	5,00	—	2	—	4,99.

Diese Formel drückt aus: C_{40} H_{62} N_{10} O_{12}, S_2 + C_{13} H_{20} N_6 O_5, oder Protein, verbunden mit 2 At. Schwefel und einem dem Leim, dem Protid und Erythroprotid ähnlichen Stoff, deren Formeln folgende sind:

Leim . . . . . . C_{13} H_{20} N_4 O_5

Protid . . . . . . C_{13} H_{18} N_2 O_4

Erythroprotid . . . C_{13} H_{16} N_2 O_5

In dem Haar mit Protein:

verb. Körper . . . C_{13} H_{20} N_6 O_5.

In dem Protid hat man: . C_{13} H_{20} N_4 O_5 — N_2, H_2 O.

„ „ Erythroprotid . . C_{13} H_{20} N_4 O_5 — N_2 H_4.

„ „ Körper aus d. Haaren C_{13} H_{20} N_4 O_5 + N_2.

Nehmen wir von dem Protid H_2 O hinweg, so erhält man durch Addition mit der Formel des aus den Haaren erhaltenen Körpers 2 Aeq. Leim *).

Der in den Haaren mit Protein verbundene Körper ist wahrscheinlich der Bindestoff der primitiven Fasern, welcher hier gleichsam die Rolle des Zellgewebes in den Muskeln spielt. Dieser Körper sollte, sofern er wirklich als Bindemittel der pri-

---

*) Nach **Vauquelin** enthält das Haar weder Albumin noch Leim, wohl aber einen mit dem Schleim nahe übereinkommenden Körper.

mitiven Fasern dient, Eigenschaften besitzen, die sich denen des Leims, Protids und Erythroprotids anschliefsen.

Aus dem Verhalten gegen Aether, Alkohol und kaltes Wasser ergiebt sich, dafs er hierin unauflöslich ist; in siedendem Wasser, so wie in Alkalien, in Salz-, Schwefel- und Salpetersäure ist er auflöslich; von Essigsäure wird er nicht angegriffen.

Beim Behandeln der in Wasser vertheilten Haare mit Chlor entsteht nur chlorigsaures Protein; der Bindestoff wird nicht mit gefällt, wodurch er sich vom Leim unterscheidet. Durch Kali wird er zersetzt, denn der durch Salz- oder Essigsäure aus einer alkalischen Lösung der Haare gefällte Niederschlag ist Protein und in der Auflösung bleibt ein anderer Stoff, der durch einen zweiten Säurezusatz sich abscheiden läfst; dieser letztere ist aus dem Protein und nicht aus dem Bindestoff entstanden. Kali entwickelt aus den Haaren Ammoniak, das ohne Zweifel theilweise aus dem Bindestoff stammt. Letzterer scheint durch Kali völlig zersetzt zu werden.

10. *Verhalten der Haare gegen verdünnte Schwefelsäure.* — Erhält man braune, mit Alkohol und Aether ausgezogene Haare 1½ Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure, 4 Th. Wasser) im Sieden, so lösen sie sich ganz auf bis auf einige schwarze Flocken. Die abfiltrirte durchscheinende gelbe Flüssigkeit giebt mit Kali oder Ammoniak keinen Niederschlag.

Die schwarzen Flocken betragen ohngefähr 1/200 — 1/300 des Haares; sie sind wahrscheinlich aus dem Bindestoff der Haarfasern entstanden, während die letzteren sich aufgelöst haben. Sie bestehen aus einem in Kali unlöslichen und einem andern darin löslichen Körper, welcher mit Bleioxyd eine Verbindung eingeht und verhalten sich überhaupt wie ein Gemenge von Huminsäure und Humin, das bekanntlich beim Kochen von vielen Materien, auch thierischen, mit verdünnter Schwefelsäure entsteht. In dem un-

löslichen Antheil sind ferner noch Theilchen des Bindestoffs vorhanden.

Die abfiltrirte schwefelsaure Flüssigkeit enthält schwefelsaures Ammoniak, Schwefel und ein Zersetzungsproduct des Proteins durch die Schwefelsäure, auf welches ich in einer späteren Arbeit zurückkommen werde.

Nimmt man das Sieden der Haare mit verdünnter Schwefelsäure in einer Retorte vor, so enthält das Destillat Ameisensäure. Schwefelwasserstoff entwickelt sich nicht.

11. *Verhalten der Haare gegen Salzsäure.* — Die Haare werden beim Kochen mit Salzsäure langsam aufgelöst, indem eine braune Flüssigkeit entsteht, die stets dunkler und dunkler wird. Es bildet sich Humin und Huminsäure mit Salmiak gemengt, gerade wie diefs Mulder *) bei dem Albumin und Fibrin beobachtet hat.

12. *Verhalten der Haare gegen Salpetersäure.* — Bei gewöhnlicher Temperatur lösen sich die Haare in Salpetersäure unter Gasentwickelung und ohne Rücklassung schwarzer Flocken zu einer braunrothen Flüssigkeit, die beim Erhitzen Oxalsäure liefert.

Wenn man die Einwirkung der Salpetersäure auf die Haare nicht zu weit treibt, so erhält man auch Xanthoproteinsäure. Die so erhaltene Masse wurde mit Wasser ausgekocht und bei 120° getrocknet.

0,439 gaben 0,008 Asche.

0,330, oder 0,324 aschenfrei, gaben 0,599 Kohlensäure und 0,192 Wasser.

Diefs entspricht der Formel $C_{34}\ H_{48}\ N_8\ O_{12} + 2$ aq., so wie sie von Mulder aufgestellt ist, nämlich:

	berechnet.		gefunden.
Kohlenstoff	51,12	—	51,65
Wasserstoff	6,59	—	6,45.

*) Bulletin 1838. S. 163.

Bei lange dauernder Einwirkung von starker Salpetersäure auf die Haare werden sie ganz zersetzt; es entsteht zuerst Zuckersäure, dann Oxalsäure und die Flüssigkeit enthält von dem mit dem Protein verbundenen Schwefel, eine ansehnliche Menge Schwefelsäure.

13. *Verhalten der Haare gegen Essigsäure.* — Auch bei langem Kochen mit verdünnter Essigsäure verändern sich die Haare nicht; mit concentrirter werden sie, obwohl gröfstentheils unverändert, brüchig, so dafs sie leicht zerrissen werden können.

Die essigsaure Flüssigkeit ist sehr wenig gefärbt und giebt mit Ammoniak nur einen geringen weifsen Niederschlag.

Hieraus ergiebt sich eine ansehnliche Verschiedenheit zwischen der Proteinverbindung der Haare und dem Fibrin, Albumin u. s. w., die alle in starker Essigsäure zuerst gallertartig und alsdann aufgelöst werden.

Das Mürbewerden der Haare beim Kochen mit Essigsäure zeigt indessen, dafs der Bindestoff der primitiven Fasern einer Veränderung unterlag, keineswegs aber diese letztere selbst. Das verschiedene Verhalten der Proteinverbindung der Haare von dem des Fibrins oder Albumins hängt ohne Zweifel von der damit verbundenen bedeutenden Menge Schwefel ab.

14. *Auskochen der Haare mit Wasser.* — Eine Portion Haare wurde mit Wasser in einem Glaskolben ausgekocht. Die Haare waren darin an reinem Bindfaden in Bündeln aufgehängt, die, um das Stofsen zu vermeiden, den Boden nicht berührten. Der Kolben stand in einer Salpeterauflösung, die so concentrirt war, dafs der Inhalt stets im Kochen blieb. Nach 48 Stunden wurde die Flüssigkeit abgegossen und die Haare aufs Neue 48 Stunden lang mit Wasser im Sieden erhalten. Sie verloren hierdurch nichts an ihrem äufseren Ansehen.

Die erste wässrige Auflösung war hellgelb, enthielt einige graue Flocken und roch stark nach Schwefelwasserstoff. Die Zersetzungsproducte der Haare in der Siedhitze müssen zusam-

mengesetzter Art seyn, gemengt aus denen des Proteins, des Proteinbioxyds und des Bindestoffs. Die erste und zweite Abkochung gab, nach dem Filtriren, mit Gallustinktur einen reichlichen weißen Niederschlag; Blutlaugensalz deutete Eisen darin an und Bleizucker fällte sie weifs und flockig *).

Zwei folgende wässrige Auszüge, auf dieselbe Weise durch zweimal 48stündiges Sieden bereitet, ließen ebenfalls einige gefärbte Flocken auf dem Filtrum.

Die Auflösungen wurden theilweise auf einem Wasserbade zur Trockene verdampft, theilweise mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt.

Es entstand ein sehr unbedeutender, weifser, flockiger Niederschlag, der mit Wasser so lange gewaschen wurde, bis die durchlaufende Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff kein Blei mehr anzeigte.

Das Auskochen wurde 6mal mit einer neuen Quantität Wasser wiederholt, bis Bleizucker keinen Niederschlag mehr in der Flüssigkeit hervorbrachte. Die Haare hatten nun eine röthliche Farbe angenommen. Die späteren Auskochungen wurden, wie die beiden ersten, mit Bleizucker gefällt. Alle diese Niederschläge zusammengenommen betrugen von ohngefähr ½ Kilogr. Haaren nur äufserst wenig. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff von dem überschüssigen Blei befreit und das Filtrat verdampft.

Der durch Bleizucker in der wässrigen Abkochung erzeugte Niederschlag enthält zuvörderst etwas Schwefelblei, von dem Schwefelwasserstoff der Haare, dann Chlorblei (kein phosphorsaures Bleioxyd) und neben diesen eine geringe Quantität eines organischen Körpers. Das Bleisalz wurde in Wasser vertheilt,

*) Vauquelin fand, dafs durch Wasser aus den Haaren ein durch Gallustinctur fällbarer Stoff ausgezogen wird, was ich also bestätigt habe.

mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat verdampft. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbte sich beim Verdampfen und liefs einen in der Wärme flüssigen, beim Erkalten butterartigen, schön rothbraunen Stoff zurück, der beim Verbrennen auf dem Platinblech einen süfslichen thierischen Geruch verbreitete, sich ohne Flamme aufblähte und eine Kohle zurückliefs, die nach einiger Zeit ganz verschwand; in Alkohol war er vollkommen löslich.

Es ist demnach kein Leim darin enthalten. Die Quantität des braunen, veränderten Stoffs war zur weiteren Untersuchung zu gering; ich komme bei den Producten, die man durch Kochen im papinischen Topf erhält, darauf zurück.

Die von dem Niederschlag durch Bleizucker abfiltrirten Flüssigkeiten der späteren Haarabkochungen wurden nun mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefüllt. Das Filtrat hinterliefs, nach dem Entfernen des Bleis durch Schwefelwasserstoff und Verdampfen ein gelbes, süfslich riechendes, sehr bitter schmeckendes Extract, das an der Luft nicht austrocknete, in Wasser ganz und in Alkohol nur theilweise sich auflöste. Neutrales essigsaures Bleioxyd erzeugte keinen Niederschlag darin, wohl aber basisches, so dafs demnach durch das Abdampfen ein Stoff sich bildet, welcher durch letzteres gefällt wird. Dieses Extract wurde mit Alkohol behandelt, das Ungelöste abgeschieden und der Alkohol abgedampft.

Das Unlösliche bestand aus einem grauen Pulver *M*, und einer durch basisch essigsaures Bleioxyd fällbaren Materie; nach dem Abdestilliren des Alkohols blieb ein braunrothes Extract *N*. Bei den durch Behandeln der Haare im Papin'schen Topfe erhaltenen Producten komme ich hierauf zurück.

Ich erwähne hier nun noch, dafs bei 8mal 48stündigem Kochen mit Wasser nur wenig von den Haaren in den auflöslichen Zustand überging; sie blieben fast unverändert, nur lösten sich feine Theilchen los, die als graue Flocken in dem Wasser herum-

schwimmen. Es entwickelt sich dabei viel Schwefelwasserstoff. Die wässrige Auflösung enthält Kochsalz, einen durch Bleizucker, einen anderen durch Bleiessig fällbaren Stoff und einen dritten durch diese Bleisalze nicht fällbaren, rothen extractartigen, in Alkohol löslichen Körper.

15. *Verhalten der Haare im Papin'schen Topf.* — Durch das lange Kochen mit Wasser waren die Haare, obwohl der Farbe nach fast unverändert, doch dünner und mürber geworden. Sie wurden nun in einem Papin'schen Topf unter 8½ Atmosphären Druck mehreremal erhitzt. Ihre Farbe blieb hierbei die nämliche, nur wurden sie noch zerbrechlicher und viel dünner *). Die wässrigen Flüssigkeiten waren hell röthlich, mit grauen Flocken gemengt, nach dem Filtriren und Verdampfen blieb ein rothes Extract *P* zurück. Diefs letztere gab, bei Behandlung mit Alkohol, einen grauen, darin unlöslichen Körper und ein darin lösliches Extract, wie *M* und *N* (aus der wässrigen Abkochung unter gewöhnlichem Druck). Das Erhitzen im Papin'schen Topf wurde einigemal wiederholt (immer 16 Stunden lang) die Flüssigkeit alsdann eingedampft und mit Alkohol versetzt. Nach 40stündigem Erhitzen der Haare unter 8½ Atmosphären Druck, hatten sie noch ihre Drathform, waren aber viel dünner und zerreiblicher geworden.

Die Stoffe *M* und *N* aus den wässrigen Auszügen, unter gewöhnlichem und unter hohem Druck, verhielten sich gegen verschiedene Reagentien ganz gleich.

Graues Pulver M. — Es zieht keine Feuchtigkeit aus der Luft an, ist unlöslich in Alkohol und Aether, leichtlöslich in

---

*) Vauquelin fand, dafs das Haar im Papin'schen Topf ganz zersetzt wird; in niedriger Temperatur entwickelte sich Schwefelwasserstoff; bei schwarzem Haar blieb ein schwarzer, bituminöser Stoff, bei rothem ein röthlich gelber Körper, beide mit einem Oel, Schwefel und Eisen gemengt, und eine organische, klebrige, nicht gallertartige, im Wasser lösliche Materie zurück.

Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Farbenveränderung auf, beim gelinden Erwärmen entwickelt sich ein stechender Geruch nach ostindischer Dinte; bei weiterem Erhitzen tritt Zersetzung ein. In verdünnter Säure löst es sich leicht und riecht, wie die Haare selbst, nach Ameisensäure. In concentrirter Salpetersäure unlöslich, in der Wärme wird es unter Gasentwicklung und Bildung von Xanthoprotein- und Oxalsäure zersetzt. In Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur leicht, in Kalilauge nur beim Erwärmen unter Ammoniakentwickelung löslich; in Ammoniak unlöslich.

Die wässrige Auflösung reagirt sauer; sie wird durch basisches und neutrales essigsaures Bleioxyd stark gefällt und enthält unzweifelhaft zwei oder mehrere organische Stoffe; mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht eine, in Ammoniak wieder lösliche Fällung. Beim Erwärmen mit dem Silbersalz löst sich der Niederschlag wieder auf, indem die Flüssigkeit braun wird, es schlägt sich aber kein Silber nieder (die Säure ist demnach nicht Ameisensäure). Mit salpetersaurem Baryt entsteht ein starker in verdünnter Salpetersäure löslicher Niederschlag; es wird ferner noch salpetersaures Quecksilberoxydul weifs, flockig, Gallustinctur, Platinchlorid und Sublimat davon gefällt. In einer späteren Arbeit werde ich auf diese Materie zurückkommen.

Das *rothbraune Extract N* hat einen beifsend scharfen, bitteren Geschmack, ist löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Die wässrige Auflösung wird durch Bleiessig nur wenig gefällt, mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak entsteht ein chocoladebrauner, reichlicher Niederschlag, der durch Kochen nicht schwarz wird. Die Auflösung reagirt schwach sauer.

Aus dem Verhalten der Haare gegen Wasser unter hohem Druck ergiebt sich eine wesentliche Verschiedenheit zwischen der Proteinverbindung der Haare und der des Fibrins und Albumins. Letztere zerfallen, bei mehrstündigem Kochen in Wasser,

in einen in Wasser unlöslichen, einen in Alkohol und einen nur in Wasser löslichen Körper.

Das nämliche findet man auch bei den Haaren; während aber, nach Mulder das Albumin bei 40stündigem Kochen unter gewöhnlichem Druck 37 pCt. in Wasser lösliche Materien abgiebt und das Fibrin 20,67 pCt., so löst sich von den Haaren unter hohem Druck nur äufserst schwierig etwas in dieser Flüssigkeit auf.

16. *Bestimmung der unorganischen Bestandtheile der Haare.* — Die qualitative Analyse gab in dem braunen Haar: Chlornatrium, schwefelsauren Kalk, Chlormagnesium, phosphorsauren Kalk, Phosphor und Eisenoxyd zu erkennen.

A. 3,464 braunes Haar, bei 125° getrocknet, gaben 0,019 = 0,54 pCt. gelber Asche, die an Wasser 0,006 = 0,173 pCt, und an Königswasser 0,011 abgab; es blieben 0,002 Kieselerde ungelöst. Die salzsaure Auflösung enthielt 0,002 Eisenoxyd = 0,058 pCt. Eine chemische Verbindung des Eisens mit den organischen Bestandtheilen des Haares ist demnach nicht wahrscheinlich.

B. 2,540 braunes, bei 125° getrocknetes Haar gaben 0,028 = 1,10 pCt. graugelber Asche, aus welcher kochendes Wasser 0,013 = 0,51 pCt. auflöste. Die wässrige Auflösung enthielt Chlornatrium, schwefelsauren Kalk und etwas Bittererde. Salzsäure löste aus dem Rückstand 0,15 pCt. phosphorsauren Kalk und 0,39 pCt. Eisenoxyd. Es blieben 0,05 pCt. Kieselerde.

C. 4,425 braunes Haar hinterliefsen beim Glühen in einem Porzellantiegel 0,014 = 0,318 pCt. gelber Asche, die an Königswasser 0,010 abgab. Ammoniak brachte in dieser Auflösung einen weifsen flockigen Niederschlag hervor.

D. 5,900 schwarzes Haar gaben 0,060 = 1,02 pCt. braunrother Asche, aus welcher Wasser 0,017 = 0,29 pCt. schwefelsaures Natron, -Kalk und -Bitterde aufnahm. Bei Behandlung

des Rückstandes mit Salzsäure lösten sich 0,214 pCt. Eisenoxyd, das nicht mit Phosphorsäure verbunden war.

E. 3,470 schwarzes Haar gaben 0,040 = 1,15 pCt. rothbrauner Asche, aus der durch Wasser 0,012 = 0,35 pCt. aufgelöst wurden.

F. 3,872 schwarzes Haar gaben eine rothbraune kupferhaltige Asche. Der Eisenoxydgehalt betrug darin 0,013 = 0,335 pCt. —

G. 2,348 rothes Haar gaben 0,031 = 1,30 pCt. gelbbraune Asche, aus der durch Wasser 0,022 = 0,93 pCt. aufgenommen wurden. Salzsäure löste 0,005 auf, die rückständige Kieselerde betrug 0,004. Die salzsaure Auflösung enthielt 0,004 = 0,170 pCt. Eisenoxyd.

H. 2,586 rothes Haar gaben 0,014 = 0,54 gelber, lockerer Asche, worin 0,007 = 0,270 pCt. in Wasser löslicher Bestandtheile. Salzsäure löste 0,007 Eisenoxyd und hinterliefs 0,001 Kieselerde.

I. 4,319 rothes Haar gaben 0,080 = 1,85 pCt. gelber Asche, in der kein Eisenoxyd zu finden war.

K. Graues Haar gab beim Verbrennen eine braune, nicht alkalisch reagirende Asche, von der sich wenig in Wasser löste.

L. 3,432 graues Haar gaben 0,034 = 1,0 pCt. gelblichweifse Asche, von der sich 0,007 = 0,24 pCt. in Wasser lösten; es blieben 0,011 eines harten körnigen Pulvers zurück. In Salzsäure lösten sich aus letzterem 0,008 = 0,232 pCt. Eisenoxyd.

M. 3,827 graue Haare hinterliefsen 0,029 = 0,75 pCt. Asche, die nur 0,011 an Salzsäure abgaben, während ein graues körniges Pulver zurückblieb. Die Flüssigkeit enthielt nur Spuren von Eisen.

Stellen wir nun die erhaltenen Resultate zusammen, so haben wir für die unorganischen der Bestandtheile der Haare in 100 Th.:

	Asche.	in Wasser lösl. Best. Chlornatr., schwefels. Kalk und Bittererde.	Eisenoxyd.	schwefels. und phosphrs. Kalk, Kieselerde.
Braunes Haar	0,54 —	0,17 —	0,058 —	0,312
„	1,10 —	0,51 —	0,390 —	0,200
„	0,32 —	„ —	„ —	„
Schwarzes Haar	1,02 —	0,29 —	0,214 —	0,516
„	1,15 —	„ —	„ —	„
Rothes Haar	1,30 —	0,93 —	0,170 —	0,200
„	0,54 —	0,27 —	0,270 —	0,000
„	1,85 —	„ —	„ —	„
Graues Haar	1,00 —	0,24 —	0,232 —	0,528
„	0,75 —	„ —	„ —	„

Man sieht hieraus, dafs der Gehalt der Haare an unorganischen Bestandtheilen weder constant noch für dasselbe Haar gleichartig ist, man beobachtet ferner keine wesentliche Verschiedenheit dieser Bestandtheile im rothen, schwarzen oder grauen Haar, so dafs man weder dem Eisen- noch dem Salzgehalt die Farbenverschiedenheit zuschreiben kann.

Der von Vauquelin als Hauptursache der Farbe der schwarzen Haare betrachtete Eisengehalt ist äufserst gering, so dafs er hierzu nichts beitragen kann. Mangan und kohlensauren Kalk konnte ich nicht in den Haaren auffinden.

17. *Bestimmung des Phosphor- und Schwefelgehalts der Haare.* — Die geringe Quantität von schwefelsauren Salzen, die in den Haaren enthalten ist, erlaubt den Schwefelgehalt durch Zersetzung mittelst Salpetersäure oder Salpetersalzsäure zu bestimmen. Bisweilen ist zur völligen Oxydation des Schwefels ein Kochen von 4 Tagen nothwendig. Die zu den nachstehenden Analysen verwendeten Haare waren weder mit Alkohol, noch mit Aether oder Wasser ausgezogen, weil hierbei ein Theil Schwefel als Schwefelwasserstoff verflüchtigt wird.

5,440 braune Haare gaben 1,965 schwefelsauren Baryt = 0,2711 = 4,98 pCt. Schwefel.

2,264 braunes Haar gaben, nach dem Kochen mit Königswasser und Fällen mit Chlorbarium 0,640 schwefelsauren Baryt = 3,90 pCt. Schwefel. Die vorher filtrirte Auflösung liefs 0,007 auf dem Filtrum. Die Flüssigkeit wurde durch Schwefelsäure vom Baryt befreit, mit einer Auflösung von 0,180 Eisen in Salpetersäure versetzt und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wog 0,290, worin 0,032 = 1,40 pCt. Phosphorsäure und Eisenoxyd des Haares. Zieht man hiervon das Mittel der obigen Eisenbestimmungen im braunen Haar (0,049) ab, so bleibt für Phosphorsäure 1,351, die 0,594 pCt. Phosphor entsprechen. Der Schwefelgehalt 3,90 pCt. ist wahrscheinlich zu niedrig ausgefallen.

4,032 braunes Haar gaben 1,592 schwefelsauren Baryt = 5,442 pCt. Schwefel.

3,418 schwarzes Haar gaben 0,019 Schwefel und 1,064 schwefelsauren Baryt. Diefs entspricht 4,85 pCt. Schwefel.

6,149 schwarzes Haar gaben 2,334 schwefelsauren Baryt = 5,24 pCt. Schwefel.

2,636 rothes Haar gaben 0,005 Schwefel und 0,672 schwefelsauren Baryt. Der Schwefelgehalt hieraus (3,71 pCt.) ist wahrscheinlich zu klein ausgefallen.

Eine andere Sorte rothes Haar lieferte von 10,805 — 3,985 schwefelsauren Baryt = 5,02 pCt. Schwefel.

3,750 graues Haar gaben 0,018 Schwefel und 1,343 schwefelsauren Baryt = 4,95 pCt. Schwefel.

2,440 graues Haar gaben 0,012 Schwefel und 0,732 schwefelsauren Baryt, entsprechend 4,63 pCt. Schwefel, ferner 0,027 Phosphorsänre und Eisenoxyd. Nach Abzug des letzteren erhält man 0,465 pCt. Phosphor.

Wir haben demnach für den Schwefelgehalt in 100 Th.:

	Braun. Haar.	Schwarz. Haar.	Roth. Haar	Graues Haar.
Schwefel	4,98 —	4,85 —	5,02 —	4,95
	5,44 —	5,24 —	—	4,63.

Der Schwefelgehalt in dem schwarzen Haare ist demnach nicht gröfser, als im braunen oder grauen. Die geringe Abweichung beweist nicht, dafs er in keiner chemischen Verbindung mit einem organischen Stoffe der Haare vorhanden ist, sondern nur, dafs die Quantität dieser Verbindung nicht constant ist. Wenn z. B. der Schwefel nicht mit dem Bindestoffe, sondern mit den Primitivfasern verbunden ist und die Quantität des Bindestoffs wechselt, so kann der Schwefelgehalt nicht constant seyn, obschon er mit dem Protein des Haars immer in gleicher Menge enthalten ist. Im Mittel beträgt der Schwefel im schwarzen, braunen, rothen und grauen Haar 5 pCt.

Die Haare enthalten auch freien Phosphor chemisch verbunden, da die Quantität Phosphorsäure, die mittelst Eisenoxyd gefällt werden kann, viel gröfser ist, als in den vorhandenen phosphorsauren Salzen.

18. *Ueber den Farbstoff der Haare.* — Bei den vielfältigen Versuchen zur Abscheidung verschiedener Farbstoffe aus verschieden gefärbten Haaren erhielt ich stets ein negatives Resultat. Ich kann keineswegs die Angaben von Vauquelin bestätigen, der aus rothem Haar ein blutrothes, aus schwarzem ein graugrünes Fett durch Ausziehen mit Alkohol erhielt. Das mit Alkohol und Aether behandelte Haar besitzt seine Farbe noch ganz unverändert, ebenso das lange im Papin'schen Topfe erhitzte, während die Einwirkung der das Haar zersetzenden Materien über das Bestehen eines Farbstoffes keinen Aufschlufs giebt. Verschieden gefärbtes Haar enthält die nämliche Menge Eisen und Schwefel; als Hauptbestandtheile kennen wir, sowohl im schwarzen, wie im blonden oder rothen Haar nur das mit Schwefel verbundene Protein und den Bindestoff.

Die verschiedene Farbe der Haare läfst sich indessen mit einem gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit auf eine andere Weise, als aus einer chemischen Verschiedenheit, erklären,

jedoch nicht mit der Sicherheit, welche dieser wichtige Punkt erfordert.

Getrocknetes Fibrin, getrocknetes Eiweifs und getrocknetes Casein, sind chemisch nicht so sehr verschieden, dafs daraus die vollkommen weifse Farbe des ersten und letzten und die gelbe Farbe des zweiten könnte erklärt werden.

Das weifse Fibrin und das gelbe Albumin, das immer etwas röthlich aussieht, enthalten genau dieselben Elemente. Woher die verschiedene Farbe? Löst man Pflanzen-Albumin, Fibrin und Albumin von Thieren in Kali auf und fällt daraus das Protein durch Essigsäure, so ist es weifs oder etwas grau; nach dem Auswaschen und Trocknen ist es pechschwarz und liefert beim Reiben ein graues Pulver. Woher diese schwarze Farbe des chemisch reinen Proteins? Einer chemischen Verschiedenheit des weifsen Fibrins, des gelben Albumins und des schwarzen Proteins läfst sich die Farbenverschiedenheit nicht zuschreiben, eben so wenig geringen, der Untersuchung entgehenden Beimengungen. Da wir nun in verschieden gefärbten Haaren keine chemische Verschiedenheit wahrnehmen, so haben wir allen Grund graue, rothe, blonde und schwarze Haare für chemisch dieselben Stoffe zu betrachten und die Farbe nur einer physikalischen, nicht chemischen Verschiedenheit, einer anderen Anordnung der Theilchen zuzuschreiben, wie es hiefür viele Belege und Analogien giebt.

Nur allein auf diese Weise lassen sich die unzweifelhaften Fälle von plötzlichem Grauwerden erklären, ferner die Fälle von theilweisem Grauwerden desselben Haares während des Säugens und das wieder Erscheinen der schwarzen Farbe mit dem Einstellen des Säugens, wie mir ein Fall bei einer Frau bekannt ist, bei welcher dieser Wechsel fünfmal eintrat.

Schlufs. — Aus der chemischen Untersuchung des Menschenhaares hat sich ergeben, dafs dasselbe als Hauptbestandtheile enthält: einen, den leimgebenden Substanzen sich anschlie-

fserstoffen, davon aber seiner Zusammensetzung und Verhalten nach abweichenden Bindestoff, wahrscheinlich nach der Formel C_{13} H_{20} N_4 O_5 zusammengesetzt.

Ferner eine Schwefelverbindung des Proteins mit einem viel gröfseren Schwefelgehalt, als man in anderen thierischen Materien bis jetzt aufgefunden hat. Während nemlich:

das Casein aus 10 $(C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12}) + S$

das Krystallin aus 15 $(C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12}) + S$

das Albumin des Serums aus 10 $(C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12}) + P\,S_2$

das Albumin a. Eiern, das Fibrin } aus 10 $(C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12}) + P\,S$

nach den Untersuchungen von Mulder besteht, so haben wir hier eine Phosphor- und Schwefelverbindung des Proteins, die als $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12} + S_2$ oder, den Phosphor mit eingerechnet, als:

$$12\ (C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12}\ S_2) + P_2$$

betrachtet werden kann.

Diese Verbindung wird, wie alle Proteinverbindungen, beim Kochen mehr oder weniger, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Dieser grofse Schwefelgehalt, der ohngefähr 5 pCt. beträgt, ist die Ursache, warum viele Metallsalze rothes oder anders gefärbtes Haar schwärzen.

Dieses Schwefelprotein scheint keinen Farbstoff zu enthalten, sondern nur durch eine verschiedene Anordnung der Theilchen die Farbe zu bedingen. Eine Verschiedenheit der Zusammensetzung der Haarbestandtheile bei verschiedener Farbe konnte nicht nachgewiesen werden.

Neben diesem Schwefelprotein sind einige fette Materien und andere Beimengungen vorhanden, die indessen nicht als wesentliche Bestandtheile der Haare betrachtet werden können.

Geradeso verhält es sich mit den unorganischen Bestandtheilen der Haare. Das als Oxyd in dem Haare vorhandene

Eisen (im Betrag von 0,4 pCt.) ist eben so wohl mit dem Protein chemisch verbunden, wie die geringe Quantität unorganischer Materien in dem Fibrin, Albumin, Casein u. s. w. Vielleicht sind aber auch diese unorganischen Materien mit dem Bindestoff vereinigt.

Diese einfache Zusammensetzung des Haars giebt uns in so fern eine natürliche Vorstellung seiner Bildung an die Hand, als in dem Blut-serum und -fibrin Protein vorhanden ist und demnach die organischen Elemente des Haars sich nicht erst an Ort und Stelle bilden müssen. Das Eisenoxyd, der phosphorsaure und schwefelsaure Kalk, das Kochsalz, die schwefelsaure Bittererde und die Kieselerde rühren von dem Serum des Bluts her, der Schwefel aus dem Albumin der nemlichen Flüssigkeit. Der Schwefelgehalt des Albumins aus Serum ist doppelt so grofs, als der des Fibrins, wenn also Fibrin aus dem Albumin des Blutwassers entsteht, so mufs Schwefel frei werden. Vielleicht rührt hiervon der freie Schwefel der Haare her und es könnte so das Wachsthum der Haare mit der Umsetzung des Albumins in Fibrin im Verband stehen. Ob sich hieraus ganz oder theilweise das Ausfallen des Haars bei Phthisis, bei Reconvalescenz nach schweren Krankheiten, wo die Fibrinbildung so gering ist, ableiten läfst, mufs dahin gestellt bleiben.

Der bedeutende Schwefelgehalt der Haare führt auch zu der Vermuthung, dafs in dem thierischen Körper schwefelsaure Salze in Sulfurete übergehen können, deren Schwefel bei der Haarbildung an das Protein tritt.

Das Entstehen des Hauptbestandtheils der Haare, des Proteins, ist demnach einer der einfachsten Prozesse, die in dem Organismus vor sich gehen; es bleibt indessen noch die Entstehung des Bindestoffes aus den Bestandtheilen des Thierkörpers zu erklären übrig.

Ueber die Zusammensetzung des Inulins;

von *J. H. Croockewit.*

Mulder hat in dem Bulletin des scienc. phys. et nat. en Neêrlande, 1838. S. 41.*) die Zusammensetzung des Inulins aus Helenium und aus Taraxacum mitgetheilt. Er fand dafür die Formel $C_{24}\ H_{40}\ O_{20}$, also ein doppelt so hohes Atomgewicht, als für die Stärke.

Da die Analysen von Parnell **) ein etwas verschiedenes Resultat gegeben haben mit dem Inulin aus der Dahlienwurzel, so veranlafste mich Prof. Mulder zu einer vergleichenden Untersuchung des Inulins aus der Dahlia mit dem aus anderen Pflanzen. Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs die Analysen von Parnell, so wie auch die von Mulder, richtig sind und dafs das Inulin aus der Dahlia anders zusammengesetzt ist, als das aus Helenium und aus Taraxacum.

Beide der Untersuchung unterworfene Inulin-Arten waren schneeweifs. Sie wurden im Januar aus geschälten, mit kaltem Wasser gut ausgezogenen Dahlienwurzeln dargestellt, indem diese in Stücke zerschnitten, mit Wasser gekocht und die Flüssigkeit filtrirt wurde. Aus der fast farblosen Flüssigkeit setzte sich beim Erkalten nichts ab. Sie wurde im Wasserbade zur Extractdicke eingedampft und nach dem Erkalten mit kaltem Wasser vermischt, wobei das Inulin ungelöst blieb. Dieses wurde in kochendem Wasser gelöst und erkalten gelassen, wo sich ein Theil Inulin (I.) pulverförmig und ganz weifs absetzte; die übrige Flüssigkeit wurde abgedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser vermischt und so ein etwas löslicheres Inulin (II.) erhalten. Beide Modificationen wurden mit Alkohol einigemal ausgekocht und getrocknet.

---

*) Diese Annal. Bd. XXVIII. S. 278.

**) Annal. Bd. XXXIX. S. 233.

I. 0,307 bei 120° getr. gaben 0,488 Kohlensäure u. 0,174 Wasser.

0,292 bei 160° getr. gaben 0,364 Kohlensäure u. 0165 Wasser.

II. 0,333 bei 140° getr. gaben 0,530 Kohlensäure u. 0,186 Wasser.

Diefs ergiebt in 100 Th.:

	I.			II.
Kohlenstoff . . .	43,95 —	43,94	—	44,01
Wasserstoff . . .	6,20 —	6,28	—	6,21
Sauerstoff . . .	49,75 —	49,78	—	49,78

Diefs sind die nemlichen Resultate, wie sie Parnell erhalten hat. Es geht ferner daraus hervor, dafs das schwerer und das leichter lösliche Inulin aus Dahlien, bei 120°, 140° und 160° getrocknet, die nemliche Zusammensetzung, C_{24} H_{42} O_{21} haben.

Es wurde nun Inulin aus Helenium auf obige Weise dargestellt. Die Wurzeln wurden gut abgewaschen, in Stücke geschnitten und mit Wasser gekocht, das Decoct abgedampft, mit kaltem Wasser ausgezogen, das Inulin in kochendem Wasser gelöst und durch Erkalten gefällt. Das vollkommen weifse Inulin wurde nun wiederholt mit Alkohol ausgekocht, was wegen des anhängenden Helenins unerläfslich ist.

I. 0,455 dieses bei 130° getr. Inulins gaben 0,720 Kohlensäure u. 0,255 Wasser.

II. 0,612 gaben 0,983 Kohlensäure u. 0,345 Wasser.

	I.		II.
Kohlenstoff . . .	44,30	—	44,41
Wasserstoff . . .	6,23	—	6,26
Sauerstoff . . .	49,47	—	49,33.

Diese Resultate stimmen weder mit den früher von Mulder erhaltenen, noch mit denen von Parnell überein. Sie beweisen vorerst, wie oben erwähnt, dafs es mehr als eine Modification des Inulins giebt, indem der Kohlenstoffgehalt, bei derselben analytischen Methode, bei dieser letzteren zwischen dem von Mulder und dem von Parnell gefundenen liegt. Diese Abweichung

im Kohlenstoffgehalt; hängt allein von der mit dem Inulin chemisch verbundenen Quantität Wasser ab, so dafs die Formel für die letztere Modification C_{24} H_{41} $O_{20\frac{1}{2}}$ oder C_{24} H_{40} O_{20} + C_{24} H_{42} O_{21} ist.

Die erste Frage, die beantwortet werden mufste, ist nun diese: sind die Inulin-Arten in den verschiedenen Pflanzen wirklich verschieden oder hängt diese Abweichung nur von der Bereitungsweise ab? Die Bereitungsweise kann wirklich Einflufs darauf haben, denn durch 15stündiges Kochen läfst sich das Inulin gänzlich in nicht krystallisirbaren Zucker verwandeln. Durch längeres Kochen kann demnach ein Theil des Inulins in Zucker übergehen, der mit dem unveränderten Inulin verbunden bleibt. Die nemliche Veränderung kann aber auch in den Pflanzen selbst vor sich gehen, so dafs auch bei gleich langem Kochen der Dahlien-, Alant- oder Taraxacum-Wurzeln verschiedene Modificationen des Inulins erhalten werden können.

Wir können so annehmen, dafs es ein Inulin = C_{12} H_{20} O_{10} giebt, mit welchem mehr und mehr Wasser sich verbinden kann, so dafs es in $2(C_{12}\ H_{20}\ O_{10}) + H_2O$ übergeht, zwischen diesen beiden liegen Gemenge von C_{12} H_{20} O_{10} und C_{24} H_{42} O_{21}, wefshalb man bei verschiedener Bereitungsweise und aus verschiedenen Pflanzentheilen bei der Analyse des Inulins auch verschiedene Resultate erhalten kann.

Eine Verschiedenheit in dem Verhalten knüpft sich hier von selbst an. Die von Mulder früher untersuchten Inulinarten waren durchs Erkalten aus dem Wasser abgesetzt, während das Inulin aus der Dahlia nicht niederfällt. Die Auflöslichkeit nimmt demnach zu, jemehr das Inulin in den Hydratzustand übergegangen ist.

Betrachten wir die Wurzeln, welche Inulin liefern, so möchte man glauben, dafs die nicht süfsen Wurzeln C_{12} H_{20} O_{10} geben, während die süfsen bei gleich langem Kochen $2(C_{12}\ H_{20}\ O_{10}) + H_2O$ geben sollten. Zu ersteren gehören Taraxacum und Helenium, zu den letzteren Dahlien, Erdäpfel

Durch wiederholtes Auflösen des Inulins in kochendem Wasser wird aber die erste Modification auch in die zweite übergeführt, weshalb man frische Taraxacum- und Alantwurzeln, keineswegs aber alte und getrocknete, anwenden mufs, wenn man die Modification $C_{12} H_{20} O_{10}$ darstellen will.

Wir ersehen ferner hieraus, da bei lange fortgesetztem Kochen alles Inulin in nicht krystallisirbaren Zucker (bei 15stündigem Kochen vollkommen) verändert wird, dafs in dem Alant- und Löwenzahn-Extract nicht viel Inulin mehr kann enthalten seyn, sondern dafs es ganz oder gröfstentheils in Zucker übergegangen seyn mufs.

Die Fähigkeit des Inulins Metalloxyde zu reduciren ist bedeutend; es werden nicht nur Silber- und Kupfersalze, sondern auch Bleisalze durch warme Inulin-Auflösungen reducirt. Vermischt man z. B. eine warme Auflösung von Inulin mit Bleizucker und Ammoniak, so entsteht ein weifser Niederschlag, der, auf einem Filter gesammelt, nach einigen Stunden graue Theilchen beigemengt zu enthalten scheint, wovon ein grofser Theil sich an der Aufsenseite des Filtrums und an der innern des Glases angesetzt hat, in der die ablaufende Flüssigkeit aufgefangen wird. Es zeigte sich bei nachheriger Untersuchung, dafs diefs metallisches Blei war. Das Inulin besitzt demnach in hohem Grade die Eigenschaft Metalloxyde zu reduciren. Es entsteht hierbei Ameisensäure, denn diese ist in der durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreiten Flüssigkeit nachzuweisen.

Xyloidin läfst sich nach meiner Untersuchung aus dem Inulin nicht darstellen; letzteres löst sich in salpetriger Salpetersäure auf, ohne dafs Wasser etwas daraus niederschlüge.

Zur Ausmittelung des Atomgewichts wurde Inulin aus Dahlien- und aus Alantwurzeln, so wie es zur Analyse genommen worden war, in gleich viel warmem Wasser gelöst, und zu jeder der erkalteten Auflösungen die Hälfte eines Gemenges von Bleizucker und Ammoniak gefügt. Die Umstände, unter denen die

weifsen, flockigen Niederschläge sich bildeten, waren demnach dieselben. Das Fällen und Filtriren geschah in einer Kohlensäure-freien Atmosphäre. Bei einem vorläufigen Versuch ergab es sich, dafs die Niederschläge, nach dem Ablaufen der Flüssigkeit, stark zusammenbacken und an das Papier anhängen. Sie wurden defshalb nicht ausgewaschen, sondern schnell und stark ausgeprefst, von dem Filtrum genommen, über Schwefelsäure und Kali einige Tage und hernach bei 100° einige Stunden getrocknet. Sie waren, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, weifs, pulverig, flossen aber bei 100° mehr und mehr zusammen. Die nemliche Bereitungsart wurde noch einmal mit gleich grofsen Quantitäten, aber nicht demselben Inulin und Fällungsmittel wiederholt. Die Differenzen, die sich aus den verschiedenen Inulinarten und der Bereitungsweise ergeben, sind auffallend:

I. 1,186 Inulinbleioxyd aus Alantwurzeln gaben 0,604 Bleioxyd und Blei, worin 0,354 Blei.

1,204 gaben 0,937 Kohlensäure und 0,3085 Wasser.

I. 0,947 Inulinbleioxyd aus Dahlienwurzeln gaben 0,494 Bleioxyd und Blei, worin 0,166 Blei.

1,064 gaben 0,969 Kohlensäure und 0,318 Wasser.

II. 1,188 Inulinbleioxyd aus Alantwurzeln gaben 0,647 Bleioxyd und Blei, worin 0,542 Blei.

1,299 gaben 0,899 Kohlensäure und 0,280 Wasser.

II. 1,160 Inulinbleioxyd aus Dahlienwurzeln gaben 0,680 Bleioxyd und Blei, worin 0,533 Blei.

1,754 gaben 1,103 Kohlensäure und 0,340 Wasser.

Diefs führt zu nachstehenden Formeln:

Inulinbleioxyd aus Alantwurzeln.

	I. gefunden.	At.	berechn.		II. gefunden.	At.	berechn.
C . . .	21,52	24	22,81	—	19,13	24	19,22
H . . .	2,85	36	2,79	—	2,39	38	2,48
O . . .	22,56	18	22,38	—	20,61	19	19,89
PbO . .	53,07	3	52,02	—	57,87	4	58,41

Inulinbleioxyd aus Dahlienwurzeln.

	I. gefunden.	At.	berechn.		II. gefunden.	At.	berechn.
C . . .	25,20	32	26,22	—	17,38	16	18,10
H . . .	3,32	48	3,21	—	2,16	24	2,22
O . . .	27,56	24	25,72	—	18,32	12	17,76
Pb O . .	43,92	3	44,85	+	62,14	3	61,92

Keine dieser 4 Bleiverbindungen stimmt mit den anderen überein, wohl aber die aus Alant (I.) mit der von Parnell aus dem Dahlien-Inulin dargestellten, $C_{24} H_{42} O_{21}$, 3 PbO.

Die Bleiverbindung II. aus Alant enthält wiederum eine andere Quantität Basis, nemlich 4 PbO und aufserdem noch 1 At. Wasser, das weder durch Bleioxyd noch durch eine Temperatur von 100° ausgetrieben wird.

Das Inulin-Bleioxyd II. aus Alant ist demnach eine ganz andere Verbindung als die Nro. I. Setzen wir für PbO, aq, so hat man

Inulin-Bleioxyd aus Alant I. $C_{24} H_{42} O_{21} + 3$ aq.
" " " " II. $C_{24} H_{26} O_{18} + 5$ aq.

In beiden Fällen war das nemliche Inulin in Wasser aufgelöst und nur die relativen Quantitäten von Bleizucker, Ammoniak und Inulin verschieden genommen worden. Die Gegenwart von beigemengtem basisch-essigsaurem Bleioxyd läfst sich nicht annehmen, da aus der Quantität Bleioxyd und der Zusammensetzung der organischen Materie sicher hervorgeht, dafs das Inulin im ersten Fall in der Auflösung in einem anderen Zustand und zwar mit 2 At. Wasser weniger vorhanden war, als im letzten Fall.

Das Inulin aus Dahlienwurzeln weicht ganz hiervon ab. Dieses hat in dem Bleisalz I. und II. eine unter sich und auch von dem aus Alant verschiedene Zusammensetzung. Setzen wir Wasser statt Bleioxyd, so haben wir dafür

Dahlien-Inulin I. $C_{32} H_{48} O_{24} + 3$ aq.
" II. $C_{32} H_{48} O_{24}$

Diese Verhältnisse lassen sich nicht auf die Formel des Alant-Inulins, C_{24} H_{36} O_{18} + 3 aq. oder 5 aq. zurückführen, und doch besitzen beide Modifikationen fast gleiche Eigenschaften.

Die von den Bleisalzen beider Bereitungsweisen abgelaufene Flüssigkeit hinterliefs, nach dem Fällen des überschüssigen Blei's durch Schwefelwasserstoff, Abdampfen und Verjagen des essigsauren Ammoniaks eine sehr geringe Quantität eines Stoffes zurück, der in seinem Verhalten mit dem an Bleioxyd gebundenen übereinkam. Sie enthalten nemlich alle, (von I. oder II. aus Dahlien und Alant) neben dem Inulin noch einen anderen, in kaltem Wasser löslichen Stoff. Vertheilt man die Bleiverbindungen in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff hindurch, so bleibt alle organische Materie in kaltem Wasser aufgelöst. Nach dem Verdampfen der Flüssigkeit bleibt eine weifse, in wenig kaltem Wasser unlösliche, nicht süfs nach Zucker schmeckende Materie zurück. Diese wurde bei 120° getrocknet, der Analyse unterworfen.

0,332 Substanz aus der Dahlien-Bleiverbindung gaben 0,531 Kohlensäure und 0,188 Wasser.

0,241 aus Alant gab 0,387 Kohlensäure und 0,139 Wasser.

	Dahlien	Alant
Kohlenstoff	44,22	44,40
Wasserstoff	6,29	6,40
Sauerstoff	49,49	49,20.

Diese Materien stehen in ihrer Zusammensetzung dem Inulin aus Alant (s. oben) ganz nahe; sie zeigten auch ganz das nemliche Verhalten.

Die in wenig kaltem Wasser lösliche, von der Zersetzung des Bleisalzes herrührende Materie war dunkelbraun, nicht süfs schmeckend, aber sauer reagirend; sie gab nach dem Verdampfen und wiederholten Behandeln mit kaltem Wasser noch eine kleine Menge Inulin und hinterliefs dann beim Abdampfen eine

glänzende, zerreibliche dunkel-braunrothe Substanz, die in Alkohol mehr oder minder auflöslich war. Von Dahlienwurzeln war die Quantität dieser Substanz viel bedeutender als von Alant, sonst aber ganz damit übereinstimmend. Sie kann nicht durch Einwirkung der Essigsäure (des Bleisalzes) auf das Inulin während des Abdampfens entstanden seyn; denn Inulin mit Essigsäure erwärmt und in der Siedhitze bis zur Trockne verdampft, bleibt ungefärbt. Sie ist folglich ein Product der Einwirkung des Bleioxyds auf das Inulin.

Schon die klebende Beschaffenheit des Bleisalzes deutete auf die Veränderung des Inulins unter dem Einflufs des Bleioxyds in Glucinsäure *).

Diese Säure ist $C_8\ H_{10}\ O_5$ und das Bleisalz ist nach Peligot $6\ PbO + C_{24}\ H_{30}\ O_{15}$. Wenn es nun gewifs ist, dafs das Inulin durch Bleioxyd ganz oder theilweise in glucinsaures Bleioxyd umgewandelt wird, so mufs, je nach der Menge des veränderten Inulins, die Zusammensetzung der Bleiverbindung verschieden ausfallen, da man alsdann ein Gemenge von Inulinbleioxyd mit glucinsaurem hat. Es war leicht nachzuweisen, ob in der That aus dem Inulin durch Bleioxyd Glucinsäure entsteht, denn in diesem Falle mufste die braune, obengenannte Materie Apoglucinsäure seyn. Das Verhalten dieser letzteren stimmt auch vollkommen mit dem der Apoglucinsäure überein.

Es läfst sich nun aus vorstehenden Versuchen schliefsen:

1) Das Inulin kann, je nach den Pflanzen und der Art der Darstellung verschieden seyn; es wird leicht in nicht krystallisirbaren Zucker verändert, von dem es eine wechselnde Quantität gebunden enthalten kann, wefshalb sowohl seine procentische Zusammensetzung, wie auch sein Atomgewicht so variabel ist.

2) Die Formel des reinen Inulins ist $C_{12}\ H_{20}\ O_{10}$.

3) Die Verbindungen des Inulins mit Basen verwandeln den

*) Bullet. 1840 p. 34. und diese Annal. Bd. XXXVI. S. 259.

in dem Inulin meistens vorhandenen nicht krystallisirbaren Zukker in Glucinsäure, die beim Abdampfen an der Luft in Apoglucinsäure übergeht.

4) Das Inulin ist um so reiner und freier von unkrystallisirbarem Zucker, je schwieriger es in kaltem Wasser löslich ist. Durch wiederholtes Auflösen in kaltem Wasser vergrößert sich der Gehalt des letzteren.

Ueber die Zusammensetzung der Badeschwämme;

von Dr. *L. Posselt*, Privatdocent in Heidelberg.

Die Badeschwämme lassen sich auf 180—200° erhitzen, ohne dafs eine merkliche Veränderung an denselben wahrnehmbar wird. Sie verlieren dabei ihre durch Feuchtigkeit bedingte Elasticität, ohne dafs es jedoch möglich würde dieselben, also getrocknet, in einem Mörser durch Reiben zu pulvern oder zu zerkleinern, da sie ihre ganze Zähigkeit beibehalten. Bei gesteigerter Erhitzung fangen sie an sich zu zersetzen, ohne vorher irgend zu erweichen oder klebrig zu werden. Sie entwikkeln bei ihrer Zersetzung einen eigenthümlichen, stinkenden Geruch, kohlensaures Ammoniak, wenig Wasser, und lassen eine spröde, ziemlich schwer einzuäschernde Kohle zurück.

Da es schwer fällt den letzten Hinterhalt von mechanisch eingemengtem Sande aus den Schwämmen zu entfernen, so wechselt die Aschenbestimmung; im Durchschnitte beträgt die Aschenmenge 3,5 pCt. Dieselbe besteht aus Kieselerde, Eisen, phosphorsaurem Kalke, kohlensaurem Kalke, Gyps und geringer Menge von Jodkalium. Durch Kochen mit Wasser werden die Schwämme weder gelöst, noch erweicht, wenigstens nicht im Verlaufe mehrerer Stunden. Alkohol und Aether nehmen

aus denselben geringe Mengen eines nicht weiter untersuchten Fettes auf. Säuren wirken, so fern sie nicht concentrirt sind, nicht merklich auf diese Substanz ein. Uebergiefst man sie mit concentrirter Schwefelsäure, so wird diese stark braun-schwarz gefärbt; einige Zeit mit den Schwämmen in Berührung gelassen, sodann abgegossen, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak gesättigt, entsteht kein Niederschlag. Die ausgewaschenen Schwämme haben ihre Elasticität verloren, sind brüchig, ohne sich jedoch in kochendem Wasser zu lösen, oder merklich in der Farbe geändert worden zu seyn. Durch mäfsig starke Salpetersäure werden die Schwämme bei längerer Digestion zum Theil aufgelöst. Der ungelöste Theil stellt eine schlüpfrige weiche Masse dar, von gelber Farbe, und ist, gehörig ausgewaschen, in Wasser unlöslich, indem sich dieses kaum gelblich davon färbt, selbst beim Kochen. Wird derselbe hingegen mit Ammoniak übergossen, so schwillt er stark auf, und löst sich endlich mit goldgelber Farbe in der Flüssigkeit. Von Kali wird er mit grofser Leichtigkeit, und schöner rother Farbe aufgenommen. Alle diese Lösungen geben mit Gallustinktur Niederschläge, nicht aber mit Blutlaugensalz oder Quecksilberchlorid. Die von dem Rückstande abgegossene Salpetersäure giebt mit Ammoniak gesättigt keinen Niederschlag. Mit Salpetersäure gekocht wird die Schwammsubstanz schnell zerstört und aufgelöst, unter Gasentwicklung. Salzsäure wirkt nur ziemlich concentrirt, bei längerer Digestion auf die Schwämme ein, indem sie dieselben zum gröfsten Theil auflöst, ohne dafs jedoch der zurückgebliebene Theil, oder die Flüssigkeit sich in irgend einer Periode blau färbten. Die Lösung giebt mit Ammoniak keine Trübung, ebensowenig mit Blutlaugensalz oder Quecksilberchlorid. Durch Kochen mit Salzsäure färben sich die Schwämme braun, und lösen sich mit rein brauner Farbe in der Säure. Mit Essigsäure auch längere Zeit digerirt, konnte keine Veränderung an denselben wahrgenommen werden.

Kaustisches Ammoniak mit den Badeschwämmen in Berührung gebracht, änderte dieselben in keiner Weise, noch übte es irgend eine Einwirkung auf dieselben aus. Die Wirkung der fixen kaustischen Alkalien ist eine desto energischere. Schon in der Kälte werden die Schwämme durch Kali aufgelöst.

Diese Auflösung findet unter merklicher Ammoniakentwicklung Statt, sie nimmt eine gelbe Farbe an und ist vollständig. Durch Wärme wird die Einwirkung beträchtlich unterstützt, und die Flüssigkeit nimmt bei einer gewissen Concentration eine schöne rothe Farbe an, die aber bei längerem Kochen, durch Aufnahme von noch mehr Materien nach und nach in Braun übergeht. Zuletzt wird die Lösung dick und zähe, entwickelt beträchtliche Mengen von Ammoniak, das von einem höchst unangenehmen, stinkenden Beigeruche begleitet ist. Die Ammoniakentwicklung hört nach vollendeter Lösung bei fortgesetztem Kochen mit Kali keineswegs auf, sondern es scheint als ob aller Stickstoff in Form von Ammoniak durch Kochen mit Kali ausscheidbar sey. Eine in der Kälte oder Wärme erzeugte Lösung der Schwämme in Kali, vorsichtig mit Säure gesättigt, giebt einen ganz unbedeutenden Niederschlag, der die Flüssigkeit opalisiren macht, und sich mit großer Leichtigkeit in überschüssiger Säure wieder auflöst, ohne daß hierbei die Wahl der Säure selbst einen modificirenden Einfluſs ausübte. Die sich beim Neutralisiren entwickelnde Kohlensäure ist von Schwefelwasserstoff begleitet, was man schon durch den Geruch wahrnimmt. Durch kaustischen Baryt werden die Schwämme in der Kälte nicht angegriffen, beim Kochen jedoch lösen sie sich, ebenfalls die oben erwähnte rothe Farbe zeigend, ziemlich leicht auf und stellen zuletzt eine gelb gefärbte Flüssigkeit dar.

Zur Elementaranalyse wurden die Schwämme zuerst mit Aether, sodann mit Alkohol, und endlich mit verdünnter Salzsäure behandelt. Nachdem sie hierauf mit Wasser gehörig ausgewaschen waren, wurden sie fein zerschnitten und bei 100° ge-

trocknet. Die Aschenbestimmung gab 3,59 pCt. Alle Analysen wurden mit chromsaurem Blei gemacht; die Stickstoffbestimmung geschah nach der Methode von Will und Varrentrapp.

I. 0,388 gaben 0,668 Kohlensäure und 0,2105 Wasser.
II. 0,433 „ 0,741 „ „ 0,2392 „
III. 0,426 „ 0,7285 „ „ 0,2315 „
I. 0,2965 „ 0,7425 Platinsalmiak = 16,4 pCt. N.
II. 0,3145 „ 0,7615 „ = 15,9 „

Diefs entspricht in 100 Th.:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	49,11	—	48,75	—	48,74
Wasserstoff	6,25	—	6,35	—	6,27
Stickstoff	15,90	—	16,40	—	16,40
Sauerstoff etc.	28,74	—	28,50	—	28,59.

Auf 48 At. Kohlenstoff berechnet, wäre die Formel der Schwämme C_{48} H_{75} N_{13} O_{22}.

Um das Verhalten der Schwammsubstanz gegen kaustische Alkalien näher zu studiren, wurde eine Portion derselben mit kaustischer Barytlösung so lange gekocht, bis Alles gelöst war. Der überschüssige Baryt wurde mit Kohlensäure ausgefällt; der niedergefallene kohlensaure Baryt enthielt nur wenig in Wasser lösliche thierische Materie, die fällbar war durch Gallustinctur.

Abfiltrirt, wurde die Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch sich ein nicht bedeutender Niederschlag bildete. Dieser wurde mittelst Schwefelstoff von Blei befreit, und die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Die trockene Masse war von brauner Farbe, leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, und gab mit Gallustinctur einen weifsen Niederschlag, keinen jedoch mit Blutlaugensalz oder Quecksilberchlorid. Seine Menge war, selbst von einer beträchtlichen Portion Schwämme zu unbedeutend, als dafs eine Elementaranalyse davon möglich gewesen wäre.

Die von dem, durch Bleizucker entstandenen Niederschlag, abfiltrirte Flüssigkeit wurde vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt, bis alles Blei und Baryt herausgefällt war, sodann auf dem Wasserbade eingedampft. Es wurde eine braune leichtlösliche, zerfliefsliche, Materie erhalten, die zum Theil in Alkohol löslich war, zum Theil nicht. Sie wurde also mit Alkohol behandelt und so in 2 Theile geschieden, wovon der eine in dieser Flüssigkeit löslich war, der andere nicht.

Der in Alkohol unlösliche Theil war durch Abdampfen auf dem Wasserbade nicht so trocken zu bringen, dafs er pulverisirbar gewesen wäre, indem er mit gröfster Energie die letzten Antheilen von Wasser zurückhielt. Er wurde nun mit feingepulvertem Bleioxyd digerirt, sodann von dem ungelöst gebliebenen Bleioxyd abfiltrirt, und die so entstandene Bleiverbindung auf dem Wasserbade abgedampft, stellte eine spröde, leicht zu pulvernde in Wasser nicht mehr vollständig lösliche Verbindung dar. 2,888, bei 120° getrocknet, gaben an schwefelsaurem Blei, 0,686, enthielten also 17,50 PbO.

Der Elementaranalyse unterworfen, wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,763, bei 120° getrocknet, gaben 1,069 Kohlensäure und 0,363 Wasser.

II. 0,921, bei 120° getrocknet, gaben 1,289 Kohlensäure und 0,441 Wasser.

III. 0,719, bei 120° getrocknet, gaben 1,009 Kohlensäure und 0,340 Wasser.

0,678 gaben 1,307 Platinsalmiak = 14,81 pCt. N.

Diefs entspricht in 100 Th.:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	46,48	—	45,85	—	46,33
Wasserstoff	6,40	—	6,44	—	6,17
Stickstoff	14,81	—	14,81	—	14,81
Sauerstoff	32,31	—	32,90	—	32,69

Auf 48 At. Kohlenstoff berechnet entsprechen diese Zahlen der Formel C_{48} H_{73} N_{12} O_{26}.

Der in Alkohol lösliche Theil, des durch Einwirkung von Baryt auf die Schwämme entstandenen Zersetzungsprodukts, giebt mit Galläpfeltinctur einen starken weifsen Niederschlag, keinen durch Blutlaugensalz oder Bleiessig. Er wurde ebenfalls mit Bleioxyd digerirt, wodurch ein lösliches Bleisalz entstand, welches 17,04 Bleioxyd enthielt. (2,404 bei 120° getrocknete Substanz gaben 0,557 schwefelsaures Blei.

Auch dieses Bleisalz wurde der Elementaranalyse unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten:

0,719 gaben 1,013 Kohlensäure und 0,341 Wasser.

Die Stickstoffbestimmung gab folgendes Verhältnifs: 0,855 gaben 0,860 Platinsalmiak.

Diese Substanz ist also zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	46,66
Wasserstoff	6,34
Stickstoff	5,81
Sauerstoff	41,19
	100,00.

Stellen wir die Analyse der Schwämme, und die der Zersetzungsprodukte nebeneinander, so ergiebt sich folgendes Verhältnifs:

	Unveränderte Schwammmaterie				Zersetzungsprodukt in Alkohol unlöslich.				Zersetzungsprod. in Weingeist löslich.	
C =	48,75	49,11	48,74	= C_{48}	46,48	45,85	46,33	= C_{48}	46,66	= C_{48}
H =	6,35	6,25	6,27	= H_{75}	6,40	6,44	6,17	= H_{73}	6,34	= C_{77}
N =	16,4	15,9	16,40	= N_{13}	14,81	14,81	14,81	= N_{12}	5,81	= N_{5}
O =	28,50	28,74	28,59	= O_{20}	32,31	32,90	32,69	= O_{26}	41,19	= O_{32}

Die Schwefelmenge blieb unbestimmt, da ihre Quantität jedenfalls eine sehr unbedeutende ist, dafs übrigens die Schwämme Schwefel enthalten, geht sowohl aus der oben erwähnten Entwicklung von Schwefelwasserstoff, welcher der Kohlensäure bei-

gemengt war, hervor, als es auch dadurch bestätigt wurde, dafs, als man die Schwämme mit Chlor behandelte, sodann die Flüssigkeit, in welcher die Schwämme sich befanden, auf Schwefelsäure prüfte, eine deutliche Reaction darauf erhalten wurde.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die Substanz der Badeschwämme eine eigenthümliche ist, welche der Hornsubstanz wohl nahe steht, jedoch in Zusammensetzung und Verhalten merklich von ihr sich unterscheidet. Eine Proteïnverbindung ist sie jedenfalls nicht, und scheint auch keine Spur einer solchen beigemengt zu haben.

Notiz über den in Alkohol löslichen Bestandtheil des Roggenmehls;

von *W. Heldt.*

Bei der Behandlung des Roggenmehls mit Alkohol entsteht eine braungelbe Flüssigkeit, welche sich beim Erkalten stark trübt und von dem in Alkohol unlöslichen Rückstande durch Filtriren und Auspressen desselben getrennt werden kann. Destillirt man den Weingeist ab, so bleibt eine klebrige, harzähnliche Masse von gelbbrauner Farbe und einem eigenthümlichen Brodgeruch zurück, welche mit Aether von allem Fett völlig befreit wird. Der zurückbleibende Körper ist von gelblichweifser Farbe und klebriger Beschaffenheit.

Nachdem der Aether und Zucker durch Auswaschen mit Wasser daraus entfernt worden, wurde derselbe zwischen Fliefspapier getrocknet, wobei dieser Körper eine braune Farbe annimmt, und ganz den eigenthümlichen Geruch des Brodes erhält. Zwischen den Fingern läfst sich dieser Körper, seiner klebrigen Beschaffenheit wegen, kneten, nach längerem Trocknen wird er dunkelbraun, hornartig, glänzend im Bruch und schwer pulveri-

sirbar, und liefert bei der trocknen Destillation ammoniakalische Producte.

Lackmuspapier wird durch diesen Körper schwach geröthet.

Kaltes Wasser läfst ihn unverändert, kochendes Wasser löst ihn nur in äufserst geringer Menge; in der Flüssigkeit entsteht durch essigsaures Blei und Quecksilberchlorid nur eine unbedeutende Trübung.

Weingeist löst ihn in der Siedhitze leicht auf; Wasser fällt diesen Körper aus der alkoholischen Auflösung, ebenso geben Bleizucker und Sublimatlösung einen weifsen Niederschlag. Durch Gerbsäure wird er gefällt.

Aetzkali löst ihn, im Ueberschufs angewendet, unter Mitwirkung von Wärme auf; dabei entwickelt sich reichlich Ammoniak. In der alkalischen Lösung bringt ein Tropfen essigsaures Blei einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei hervor.

Ammoniak löst ihn schwer bei gewöhnlicher Temperatur, leichter in der Wärme, wobei die Flüssigkeit stark schäumt. Aus den alkalischen Lösungen wird dieser Körper durch Neutralisation mit Essigsäure als weifser Niederschlag gefällt; der beim Kochen coagulirt und sich zu Boden setzt.

Concentrirte Salzsäure löst ihn mit purpurrother Farbe auf. Die Flüssigkeit wird beim Erkalten dunkelroth undurchsichtig.

Salpetersäure oxydirt diesen Körper in der Wärme unter Entwicklung von Stickoxyd und giebt damit eine gelbe, fette Flüssigkeit, welche ganz den Geruch der geschmolzenen Butter hat und durch Aetzkali im Ueberschufs dunkelrothbraun gefärbt wird. Nimmt man weniger Kali, so wird ein gelatinöser brauner Körper gefällt, der eine seifenartige Verbindung zu seyn scheint.

Verdünnte Säuren, Essigsäure lösen ihn fast vollständig in der Siedhitze auf, wenn sie im Ueberschufs angewendet werden. Beim Erkalten wird der gröfste Theil wieder flockig ausgeschieden. Aus der Lösung in verdünnten Säuren wird der Körper

durch Alkalien wieder gefällt, ebenso durch Ferrocyankalium und durch Zusatz von Wasser.

0,424 Grm. dieses Körpers gaben 0,002 Asche = 0,471 pCt.

I. 0,254 Grm. (nach Abzug der Asche) gaben 0,518 Grm. Kohlensäure und 0,180 Grm. Wasser, durch die Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali.

II. 0,226 Grm. gaben 0,459 Grm. Kohlensäure und 0,164 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Th.:

	I.		II.
Kohlenstoff	56,38	—	56,15
Wasserstoff	7,87	—	8,062.

III. 0,2375 Grm. gaben, nach der Methode von Will und Varrentrapp, 0,592 Platinsalmiak, was einem Gehalt von 15,83 pCt. Stickstoff entspricht.

Die Zusammensetzung des Körpers ist hiernach folgende:

	I.		II.
Kohlenstoff	56,38	—	56,15
Wasserstoff	7,87	—	8,062
Stickstoff.	15,83	—	15,83
Sauerstoff, Schwefel }	19,92	—	19,958.

Dieselbe Zusammensetzung wurde von Dr. Scherer und Jones für die übrigen stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzen, Pflanzencasein, -Fibrin, -Albumin und Pflanzenleim gefunden, welchem letzteren dieser Körper am nächsten zu stehen scheint.

Ueber die Bereitung von künstlicher Hefe;

von *Georg Fownes.*

Die weinige Gährung in solchen Fällen zu erregen, wo gewöhnliche Hefe nicht erhalten werden kann, wird oft eine

Sache von grofser Wichtigkeit für die Praxis. Obgleich z. B. beim Brodbacken die Anwendung von Hefe durch den Gebrauch von Sauerteig vermieden werden kann, so erkennt man doch das auf diese Art bereitete Brod immer an einem eigenthümlich sauren und widrigen Geschmack und Geruch, und es kann nie mit dem durch Gähren mittelst Hefe dargestellten verglichen werden.

Der Gegenstand dieser Notiz ist eine Methode, beliebige Mengen von Hefe zu jeder Zeit künstlich darzustellen. Ich weifs, dafs schon lange ein Ersatzmittel für gewöhnliches Ferment beim Bierbrauen Einigen bekannt ist, die mit ihrem Geheimnisse im Lande umherziehen, um es Liebhabern zu verkaufen; mir ist jedoch die Natur dieses Mittels nicht bekannt und eine Verweisung auf chemische Werke wird hinreichen, zu zeigen, dafs es nie, möge es bestehen, woraus es wolle, veröffentlicht wurde.

Berzelius giebt in seinem Lehrbuche an, dafs die Reproduction der Hefe und die Verwandlung einer kleinen Menge in gröfsere Quantitäten zwar ein leichtes Ding, dafs aber die erste Darstellung dieser Substanz mit vielen Schwierigkeiten verknüpft sey. Er beschreibt ein Verfahren von Henry, welches darin besteht, einen starken Malzauszug mit Kohlensäure zu sättigen, und ihn einige Tage lang der geeigneten Gährungstemperatur auszusetzen, wo sich eine kleine Menge Hefe nach und nach bildet und absetzt, die durch verschiedene Kunstgriffe zur Bereitung von gröfseren Quantitäten angewandt werden kann. Ich werde das Verhalten eines Malzauszuges, der sich selbst überlassen, längere Zeit einer Temperatur von 20 — 26° C. ausgesetzt war, noch näher erwähnen und dabei zeigen, dafs die Anwendung von Kohlensäure durchaus überflüssig ist.

Das Princip der übertragenen chemischen Zersetzung, welches Liebig angewandt hat um eine grofse Anzahl jener äufserordentlichen Erscheinungen zu erklären, die von Berzelius

der Katalyse zugeschrieben werden, dieses Princip, das so vollständig bestätigt und durch die werthvollen Untersuchungen von Boutron und Fremy über Bildung der Milchsäure ausgedehnt wurde, hebt wohl auch diese Schwierigkeit, wie es denn ohne Zweifel noch manche grofsartigere und wichtigere heben wird. Es ist gezeigt, dafs die Art der chemischen Umsetzung in dem zersetzendem stickstoffhaltigen Körper oder dem Ferment, die Art der Zersetzung bestimmt, die mit der seinem Einflusse unterworfenen neutralen ternären Substanz vor sich geht, dafs z. B. Diastase, besondern Bedingungen unterworfen, ob frisch aus dem gekeimten Korn oder schon mehr oder weniger in dem Zustande der Zersetzung begriffen, die sonderbare Eigenschaft besitzt, erstens Stärke in Dextrin und dann in Traubenzucker zu verwandeln, zweitens das Ueberführen von Zucker in Milchsäure zu bewirken und drittens die geistige Gährung hervorzurufen.

Rührt man gewöhnliches Weizenmehl mit Wasser zu einem dicken Teig an und setzt es, leicht bedeckt, an einem mäfsig warmen Orte der freiwilligen Zersetzung aus, so wird man beobachten, dafs es eine Reihe von Veränderungen durchläuft, die den aus der Diastase von Boutron und Fremy beobachteten sehr nahe zu stehen scheinen.

Nach dem dritten Tage des Stehenlassens entwickelt sich etwas Gas, die Masse erhält einen aufserordentlich unangenehmen sauren Geruch, nach kahniger Milch; nach Verlauf einiger Zeit verschwindet dieser Geruch oder verändert seinen Charakter, das sich entwickelnde Gas nimmt zu und ist von einem sehr deutlichen und etwas angenehm weinigen Geruch begleitet: dies tritt etwa den 6. oder 7. Tag ein und die Masse ist dann in dem Zustand, die weinige Gährung zu erregen.

Man bereitet nun in der gewöhnlichen Weise eine Quantität von Bierwürze, durch Sieden mit Hopfen, und sobald sie zu

50—55° C. abgekühlt ist, fügt man den so eben beschriebenen zersetzten Teig hinzu, nachdem man ihn vorher mit etwas lauwarmem Wasser geknetet, und erhält die Temperatur, indem man das Gefäfs an einen warmen Ort stellt. Nach wenigen Stunden beginnt die Gährung, Kohlensäure wird in grofser Menge mit ihrem gewöhnlichen angenehm stechenden Geruch entwickelt, und sobald die Einwirkung vollendet und die Flüssigkeit klar geworden ist, findet sich auf dem Boden eine beträchtliche Quantität ausgezeihneter Hefe, zu allen Zwecken, zu verwenden, zu denen Hefe angewandt wird.

Folgende Materien wurden zu einem Experimente verbraucht: eine kleine Hand voll gewöhnlichen Weizenmehls wurde mit kaltem Wasser zu einem dicken Teig verwandelt, dieser mit Papier bedeckt und sieben Tage auf das Kamingesimse einer Stube gestellt, welche täglich geheuert wurde; nach Verlauf dieser Zeit wurden drei Maafs Malz mit etwa zwei Gallonen Wasser gemeischt, das Extract mit der entsprechenden Menge Hopfen gekocht und nach dem gehörigen Abkühlen mit dem Fermente versetzt.

Die Ergebnisse dieses Versuchs waren eine Menge Bier, zwar nicht stark, aber doch frei von jedem unangenehmen Geschmack, und zum wenigstens ein Nösel dicker Hefe, die sich sehr gut zum Brodbacken eignete.

Mir scheint, dafs dieses einfache Verfahren entfernt Wohnenden auf dem Lande und Ansiedlern in den Colonien das Vergnügen verschafft, gutes Brod zu geniefsen, sobald etwas Malz zu haben ist — und das kann ja so leicht aus Korn jeder Art im Hause selbst gemacht werden; muthmafslich kann der Hopfen fortgelassen werden, sobald es sich blos darum handelt, die Hefe zu gewinnen.

Wird eine ziemlich starke Malzinfusion, die nicht gekocht ist, einige Tag lang an einen warmen Ort gestellt, so wird sie

schnell sauer und trübe, und fängt an, Gas zu entwickeln, die Verwandlung schreitet rasch vorwärts, Kohlensäure entweicht reichlich und eine dicke unlösliche weifsliche Masse setzt sich ab, die in einer verdünnten Zuckerlösung schnell Gährung erzeugt; die überstehende Flüssigkeit enthält Alkohol, Essigsäure und, wie ich glaube, Milchsäure.

Wird Würze, die gekocht und gehopft ist, der freiwilligen Zersetzung überlassen, so hängen die eintretenden Veränderungen sehr viel von der Stärke der Würze ab. Ist sie schwach, so vergehen 3 bis 4 Tage ohne sichtbare Veränderung, dann zeigt sich Schaum auf der Oberfläche und eine braune, flockige Masse schlägt sich nieder, der die Eigenschaft fehlt, in Zuckerlösung Gährung hervorzubringen, während die Flüssigkeit schal und unangenehm riecht. Ist der angewandte Auszug stärker, so sind die Veränderungen verschieden; die Flüssigkeit trübte sich durch Ausscheidung einer klebrigen, gelblichen Substanz, eine ziemliche Menge Gas entweicht langsam, Alkohol wird gebildet, und der Bodensatz versetzt Zucker in lebhafte Gährung. Die Flüssigkeit ist nur unbedeutend sauer und ihr Geruch etwas unangenehm. Diese Unterschiede in dem Verhalten der gekochten Würze können ebenso von der Menge des hinzugefügten Hopfens, oder von der Länge der Zeit, in welcher das Sieden fortgesetzt wurde, abhängen.

Die Wirkungen, die vegetabilische Säuren oder saure Salze, wie Cremor tartari in freiwillig gährbaren Flüssigkeiten hervorbringen, sind ein eigenthümlicher Gegenstand der Untersuchung.

Nach einem Versuche mit Würze zu urtheilen, ist es nicht unwahrscheinlich, dafs ein solcher Zusatz die Bildung von Milchsäure bedingt. Wir wissen, dafs der Saft der Trauben, der Johannis- und Stachelbeeren, der Luft ausgesetzt, sogleich in weinige Gährung tritt, während sich in einer ungekochten Malzinfusion, welche diese Substanzen entbehrt, erst Milchsäure gebildet ha-

werden scheint, obgleich zuletzt beide Gährungen zu gleicher Zeit vor sich gehen.

Als ich von der freiwilligen Zersetzung des Weizenteigs sprach, zeigte ich, dafs vor dem Uebergehen in die alkoholische Gährung ein saurer Zustand eintritt; wird er in diesem Zeitpunkte mit einer verdünnten Zuckerlösung versetzt und das Ganze mehrere Tage warm gehalten, so liefert es eine saure, viel Milchsäure enthaltende Flüssigkeit, aus der man leicht das weifse, krystallisirte, milchsaure Zink darstellen kann. Die Flüssigkeit hat grofse Neigung in alkoholische Gährung überzugehen und durch fortwährende Zersetzung Essig zu bilden, aber die Menge der so gebildeten Milchsäure ist doch bedeutend.

Gewöhnlicher Weizenkleber gleicht mithin der Diastase ungemein in seiner Zersetzungsweise; gerade wie diese Substanz durchläuft es nach einander zwei verschiedene dynamische Zustände; es ist nach einander ein Milchsäure- und ein Alkohol-Ferment; würde es zu viel erwartet seyn, dafs durch geeignete Mittel auch noch ein dritter Zustand desselben aufgefunden werden könnte, nämlich der als Zuckerferment, ähnlich der Diastase, wie sie im Malze vorkommt? Ist es nicht möglich, dafs Diastase, als eigenthümlicher Stoff, gerade so wenig bestehe, als die Hefe, dafs ihre Eigenschaften rein dynamisch seyen, kurz, dafs sie nichts mehr und nichts weniger sey, als Kleber des Samens in seinem frühesten Zustande der Zersetzung?

Diefs ist eine interessante Frage, aber ihre Beantwortung wird schwer fallen, der Schnelligkeit wegen, mit der diese Veränderungen einander folgen; man mufs sich erinnern, dafs bis jetzt noch Niemand die Diastase in einem Zustande erhalten hat, der sie zur Analyse geeignet gemacht hätte.

(Philos. Mag. III. Ser. No. 139. pag. 352.)

Ueber Sauerstoffgas-Entwicklung aus dem organischen Absatz eines Soolwassers;

von *F. Wöhler.*

(Aus einem Briefe an Prof. Ehrenberg.)

— In einer Abhandlung über die Zusammensetzung der Salzsoolen zu Rodenberg in Hessen*), erwähnt Hr. Pfankuch der merkwürdigen Erscheinung, dafs die schleimige Masse, die sich dort in den Soolkästen bildet, ein Gas einschliefst, welches reines Sauerstoffgas ist. Ich habe in diesem Sommer Gelegenheit gehabt, dieses Phänomen an Ort und Stelle zu sehen, und will Ihnen meine Beobachtungen darüber mittheilen, da vielleicht in dem Gebiete Ihrer Forschungen weitere Resultate daraus gezogen werden können. — Die schleimige Masse, in der sich das Gas entwickelt, bildet sich unter der Salzsoole auf dem Boden der hölzernen Soolkästen, nämlich der offenen kastenartigen Kanäle auf der Höhe der Gradirhäuser, aus welchen man die Soole auf die Dornenwände fliefsen läfst. Diese bleibt darin, durch Pumpen hinaufgehoben, ungleich lange Zeit dem freien Zutritt der Luft und der vollen Wirkung des Sonnenscheins ausgesetzt. Sie sieht vollkommen klar aus, und enthält ungefähr 5 pCt. Salz, dabei so viel Gyps, dafs sich die Dornen allmälig mit einer dicken Krystallisation davon umgeben. Die Soole auf dem Gradirhaus, wo sich der Schleim bildet, ist bereits ein Mal gradirt. Frisch aus dem Schacht, einem 500 Fufs tiefen Bohrloch, gepumpt, enthält sie, aufser freier Kohlensäure, eine so bedeutende Menge von Schwefelwasserstoffgas, dafs sie für ein Schwefelwasser gelten könnte. In den Soolkästen jedoch nach dem einmaligen Fall, ist sie ganz geruchlos geworden. Hier bildet sich nun darin in den Sommermonaten, bei anhaltend kla-

---

*) Annal. der Chem. u. Pharm. XLI. S. 162.

rem und warmem Wetter, eine schleimige, durchscheinende Masse, die in gröfser Ausdehnung den Boden der Soolkästen ½ bis 1 Zoll hoch bedeckt. Sie hat eine unbestimmt graulich-gelbliche Farbe und eine zähe, häutige Beschaffenheit, nicht unähnlich einer halb zergangenen thierischen Membran. Selbst nach dem Auswaschen hat sie einen, so zu sagen fisch- oder seeartigen Geruch. Ueberall ist sie mit gröfseren, oft mehrere Zoll breiten Luftblasen erfüllt, die sie so fest einschliefst, dafs sie nicht von selbst daraus entweichen können, die aber in Menge emporsteigen, sobald man vermittelst eines Stocks die Häute zerreifst. Nichts ist leichter, als diese Luft zur Untersuchung aufzusammeln, denn die Menge der Luftblasen ist so grofs, dafs man zu der Zeit, als ich dort war, in Kurzem Hunderte von Bouteillen hätte auffangen können. Diese Luft ist so reich an Sauerstoffgas, dafs ein hineingeführter glimmender Span sich entflammt und mit glänzendem Feuer verbrennt. Ich habe sie analysirt: sie enthielt dem Volumen nach 51 pCt. Sauerstoffgas und 49 Stickgas. Ich zweifle nicht, dafs diese Luft ursprünglich reines Sauerstoffgas gewesen ist, das sich aber, wie Gas in einer thierischen Blase, allmälig mit atmosphärischer Luft auswechselte, besonders wenn der Wasserstand in den Soolkästen, wie es häufig der Fall ist, sehr niedrig war, und dadurch die schleimige Masse mit ihren Blasen mit der Luft fast in Berührung kam. Auch schien das Gas, welches ich acht Tage früher, nach vorhergegangenem sehr niedrigem Wasserstande aufgesammelt hatte, blofse atmosphärische Luft gewesen zu seyn, da ein glimmender Span sich darin nicht entflammte.

Bei der mikroskopischen Betrachtung der schleimigen, membranösen Masse, bei 230facher Vergröfserung, fand ich zu meiner Verwunderung, dafs sie fast ganz aus lebenden, sich bewegenden Infusorien bestand, und zwar hauptsächlich aus den Navicula- und Gallionella-Arten, welche Sie in dem Freiberger papierartigen Gebilde und in dem Kieselguhr von Franzensbad

gefunden haben. Anfangs schien es mir, als ob diese Membranen allein von diesen Infusorien gebildet wären; aber bei schärferer Betrachtung zeigte es sich, dafs sie mit höchst zarten, jedoch farblosen Conferyenfäden verwebt, gleichsam verfilzt waren. An einigen Stellen in den Soolkästen hatte der Schleim eine schwach grünliche Farbe, in diesem zeigten sich die Conferven mehr entwickelt, und man erkannte darin auch viele Oscillatorien. Nachdem ich den Schleim vierzehn Tage lang in Salzwasser aufbewahrt hatte, lebten die Infusorien noch; die meisten schienen aber, wenn ich mich nicht täuschte, eine grünliche Färbung angenommen zu haben, so wie sich auch unterdessen die Conferven deutlicher entwickelt und grün gefärbt hatten.

Um die Kieselskelette darzustellen filtrirte ich eine Portion reiner Schleimmasse ab, wusch die Salzlösung mit reinem Wasser vollständig aus, und liefs sie dann trocknen. Sie bildete eine leichte, weifsliche, papierähnliche Masse, die bei der trocknen Destillation ammoniakalische, also stickstoffhaltige Producte lieferte. Beim Verbrennen an der Luft hinterliefs sie eine grofse Menge weifser Asche, aus welcher Salzsäure ziemlich viel kohlensauren Kalk auszog, der übrigens, wie ich mich durch einen Versuch überzeugte, schon in dem unveränderten Schleim enthalten und offenbar aus der Salzsoole niedergefallen war. Die nach der Behandlung mit Salzsäure übrigbleibende weifse Erde bestand, wie die mikroskopische Betrachtung zeigte, aus Kieselskeletten, die noch so unverändert und scharf die Form der Infusorien hatten, dafs man den frischen Schleim zu betrachten glaubte. Nur fehlten in ihnen jetzt die blasenartigen Punkte oder Organe, welche in den lebenden Thieren enthalten sind, und wie eingeschlossene Luftbläschen aussehen.

Woher kommt nun das Sauerstoffgas, von den Conferven oder von den Infusorien? In Betracht seiner grofsen Menge und der so sehr überwiegenden Menge der Infusorien, sollte man denken von diesen; allein diefs wäre gegen alle Analogie,

Oder soll man aus der Erscheinung vielleicht zu der Vermuthung geführt werden, dafs diese Organismen, welche die Hauptmasse dieser gelatinösen Membranen ausmachen und die wir für Thiere halten, in der That mit Bewegung begabte Pflanzen sind? Mufs man sie aber für Thiere halten, und ist das Sauerstoffgas ein Product der Vegetation der Conferven, so steht vielleicht die Existenz dieser zusammenlebenden, so innig verwebten Pflanzen- und Thier-Organismen in einer wechselseitigen Abhängigkeit; ich meine, vielleicht leben die Conferven unter dem Einflufs des Lichts von Kohlensäure, welche, wie man wohl vermuthen darf, von den Infusorien producirt wird *).

Zusatz zu der vorstehenden Mittheilung;

von *C. G. Ehrenberg.*

Ihre Mittheilungen, mein sehr verehrter Freund, über die Sauerstoffgas-Entwicklung der organischen (Priestley'schen)

---

*) *Ueber die Erzeugung von Sauerstoff aus Wasser mit verschiedenen Substanzen* von Sir B. Thompson. (Aus den Philosophical Transactions of the royal Society of London. Vol. LXXVII. p. 198. 1787.) Der Verf. dieser Abhandlung stellte eine grofse Reihe von Versuchen an, um die verschiedenen Ansichten von der Entstehung des Sauerstoffs, wenn man gesunde Pflanzen unter Wasser, nach dem Verfahren von Ingenhoufs, dem Sonnenlicht aussetzt, einer Prüfung zu unterwerfen.

In dem ersten Versuche zeigt er, dafs rohe, durch Waschen mit Wasser von Luft befreite Seide schon nach 10 Minuten anfängt Gas zu entbinden, wenn man sie unter Wasser dem directen Sonnenlicht aussetzt. In 4 Tagen hatte sich eine hinlängliche Menge Gas entwickelt, so dafs es vermittelst des (Salpetergas-) Eudiometers untersucht werden konnte. Es fand sich, dafs es Sauerstoffgas von beträchtlicher Reinheit war. Das Wasser war nach 3 Tagen weniger durchsichtig, schwach grünlich geworden, indem es den Geruch nach

Materie auf der Rodenberger Saline bin ich weit entfernt, obwohl Sie es erlauben, irgend wie in der Publicität zu beschränken.

---

roher Seide annahm. Das Sauerstoffgas entwickelte sich um so reiner und in um so gröfserer Quantität, je intensiver das Sonnenlicht war.

Der nemliche Versuch, unter denselben Umständen, jedoch bei völligem Lichtabschlufs wiederholt, lieferte so gut wie kein Gas, eben so wenig, wenn die Seide mit dem Wasser in die Nähe des Ofens (bei 50° C.) gestellt wurde, wo also Wärme allein, ohne Licht, einwirkte. Es entwickelte sich dagegen Sauerstoffgas, jedoch nicht in so beträchtlicher Menge, wenn die mit Eiswasser umgebene, die Seide und das Wasser enthaltende Glocke dem Sonnenlicht dargeboten wurde. Das Sonnenlicht läfst sich durch künstliches ersetzen, in so fern Thompson auch Sauerstoff erhielt, als er Seide, Pfirsichblätter oder Erbsenstengel der Wirkung des Lampenlichts bei 50°. C. aussetzte.

Auch andere Materien lieferten Sauerstoffgas, wie Schafwolle, Eiderdunen, Baumwolle, Leinwandfasern und menschliche Haare; letztere beide aber in viel geringerer Menge.

In einem Versuche (Nr. 16.) wurden 120 Gr. Baumwolle in einer, mit frischem Quellwasser gefüllten, 296 Cub. Zoll fassenden Glocke der Sonne ausgesetzt. Die in den ersten 4—5 Tagen erzeugte Luft (2¾ C. Z.) enthielt fast keinen Sauerstoff, erst am sechsten Tage, als die Sonne sehr heifs schien, *färbte sich das Wasser plötzlich grün* und lieferte reichlich Luft, deren Gesammtvolum nach 6 weiteren Tagen 44¼ C. Zoll betrug. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung nahm das Wasser, so wie auch die Baumwolle, eine matte, gelbliche Farbe an. Bei 8 anderen Versuchen erhielt Thompson gleiche Resultate. Als er das Wasser von der Baumwolle unter dem Mikroscope betrachtete, fand er, dafs es eine grofse Zahl aufserordentlich kleiner, fast runder Thierchen enthielt. Das Wasser von Seide enthielt die nemliche Art von Thierchen, nur weniger. Die Thiere waren immer in solchem Wasser vorhanden, welches bei dem Versuche eine grünliche Färbung angenommen hatte, wefshalb Thompson glaubt, dafs nur durch ihre Gegenwart allein die Farbe bedingt sey.

Thompson stürzte ferner in einem grofsen Glascylinder einen kleineren, 344 C. Zoll fassenden und mit Quellwasser gefüllten um, und setzte das Ganze 21 Tage der Sonne aus, wo sich in den ersten 7 Tagen sehr wenig, in den folgenden nahezu 40 C. Zoll Gas entwickelten. So wie die Gasentwicklung anfing, nahm das Wasser

ich kann es nur als ein Glück ansehen, dafs ein solcher Chemiker sich von selbst angeregt gefühlt hat, über die so wichtige Sache nach dem jetzigen Stande der Chemie wieder zu experimentiren und zu sprechen.

In dem Buche *über die Infusionsthierchen als vollendete Organismen*, 1838, habe ich mich, S. 65, 108, 120, so wie am Ende, S. 523, auch über die Sauerstoffgas-Entwicklung der Infusorien ausgesprochen, und namentlich S. 108 und 120 festzustellen gesucht, dafs das, was Priestley zu seinen, für alle Zeiten denkwürdigen, Versuchen benutzte, aber selbst nicht genau kannte, wirklich Thiere und nicht Pflanzen gewesen sind,

---

einen grünlichen Stich an, und es setzte sich ein zartes, grünliches, schleimiges Sediment (Priestley's Materie) ab.

Am Schlufs seiner Abhandlung sagt Thompson: »Alle aufgezählten Erscheinungen lassen sich vielleicht erklären, wenn man »annimmt, dafs die in den verschiedenen Experimenten erzeugte »Luft in der Wassermasse aus der grünen Materie entstanden sey »und dafs die Blätter, die Seide u. s. w. nur ihre Entwicklung er»leichterten, in so fern sie eine geeignete Oberfläche zur Ansamm»lung und Annahme der Luftform darboten.«

»Die Erscheinung liefse sich auch erklären, durch die der Hypo»these von Priestley günstigen Annahme, dafs die grüne Materie »eine vegetabilische Materie ist, die, an der Oberfläche der im Was»ser befindlichen Körper sich anheftend, darin wächst und in Folge »ihrer Vegetation die Luft erzeugt.«

»Ich würde dieser Meinung gerne beipflichten, wenn nicht eine »äufserst sorgfältige und aufmerksame Untersuchung des grünen »Wassers mit einem trefflichen Mikroskope, zu der Zeit, wo es die »reine Luft am reichlichsten liefert, mich überzeugt hätte, dafs es »gerade in dieser Periode nichts enthält, dem man möglicherweise »pflanzliche Natur zuschreiben könnte. Die färbende Materie des »Wassers ist ohne Zweifel thierischer Natur; sie ist nichts anders »als die Anhäufung einer unendlichen Anzahl sehr kleiner, leicht »beweglicher, ovaler Thierchen, ohne alle Aehnlichkeit mit einer »Tremella oder der grünen Materie, die sich am Boden und den »Seiten des Gefäfses ansetzt, wenn man dieses Wasser sehr lange »darin stehen läfst und in welche Ingenhoufs die Thierchen wirk»lich verwandelt glaubt.«

namentlich *Chlamidomonas Pulvisculus* und *Euglena viridis*. Die von Ingenhoufs gegebenen Abbildungen erlauben diesen Schlufs. Schrank behauptete zwar 1811 und 1818 dafs nur *die* Conferven, welche er *Jugales* nennt *(Coniugatae, Zygnemata)* das Oxygengas entwickelten, und die herrschend gewordene Idee, dafs nur Pflanzen Sauerstoffgas aushauchten, begünstigte seine Meinung. So ist es denn geschehen, dafs man immerfort, ohne genaue Untersuchung und ohne scharfen Beweis, jene Priestley'sche Haupt-Materie für pflänzlich erklärte. Die Anhänger der *Generatio spontanea* behaupteten überdiefs, ebenfalls ohne hinreichend sicheren Beweis, dafs jeder Thierbildung eine Art von Vegetation der Materie vorausgehe.

Ganz neuerlich haben nun die Herren Auguste und Charles Morren in den Brüsseler akademischen Schriften (1841) die Gasentwicklungs-Versuche, welche durch Priestley so wichtig geworden sind, wiederholt, und das Resultat ihrer Untersuchung ist: dafs aus dem Wasser sich nur unter Mitwirkung gewisser organischer Verhältnisse »Gas« entwickelt, und dafs dieses »Gas« bis 61 pCt. Sauerstoffgas in seiner Mischung enthalten könne, was gegen A. v. Humboldt's und Gay-Lussac's Angaben streite, die der vom Wasser absorbirten Luft nur 32 pCt. davon zugeständen. Enthalte die gewöhnliche »Wasserluft« nur 18 — 20 pCt. Sauerstoffgas, so können, meinen sie, die Fische darin nicht leben, und es trete das bekannte periodische allgemeine Fischsterben ein. Es heifst in dieser Abhandlung S. 29: *D'apres tout ce qui précède on voit évidemment, que c'est au Chlamidomonas pulvisculus* d'Ehrenberg *et à quelques autres peu nombreux animalcules verts, encore moins élevés dans la série, qu'est dû exclusivement le phénomène de l'oxygénisation.* Ueberdiefs wird von ihnen noch *Disceraea purpurea*, (*Gyges sanguineus* Shuttl.?) als Sauerstoffgas entwickelnd genannt, eine Form, die wohl auch der Gattung *Chlamidomonas* angehört.

Sonderbar und auffallend ist, dafs die Herren Morren ihren Aufsatz überschrieben haben: *Recherches sur les Hydrophytes de la Belgique*, während sie doch viel von den Infusorien handeln. Sollten sie dadurch die Idee geltend machen wollen, dafs die Infusorien pflänzlich wären, so fehlt es doch bei ihnen an jedem gültigen Beweise dafür, während die Aufnahme von Indigo in aller Magenzellen selbst der *Naviculae, Euglenae, Closteria* etc. sammt Ortsveränderung und einziehbaren Bewegungsorganen auch bei *Surirellen* von mir scharf nachgewiesen ist. Dafs jeder rothe Punkt ein Auge sey, war mir nie eingefallen zu behaupten, und die dortige Widerlegung also nicht nöthig und nicht wissenschaftlich, so wenig als die Zurechtweisung über das blutige Wasser zu Mosis Zeit aus *Euglena sanguinea*, von dessen Deutung die belgischen Gelehrten wunderbarerweise *erschrecken*.

Die Beobachtungen der HH. Morren rücksichtlich der Procente des Sauerstoffs in der »Wasserluft« scheinen mir durch ihre Beobachtung und Darstellung erst Klarheit zu erhalten. Allerdings mag darin kein wichtiges Moment liegen, ob zuweilen in »Wasserluft« 50 oder 61 pCt. Sauerstoffgas enthalten sind. Vielmehr mag es wohl so seyn, wie Sie es darstellen, dafs auch, wo sich reines Sauerstoffgas entwickelt, dieses mit atmosphärischer Luft sehr bald vermengt wird, und man dann mithin alle Uebergänge der Procente haben kann.

Uebrigens ist der Körper, welchen Sie beobachteten, der Probe nach, die von mir in dem gröfseren Infusorienwerke beschriebene, aber nicht abgebildete *Frustula salina* aus der Königsberger Soole und die kleine Alge, welche sich hie und da in der Gallerte *) der *Frustulia* mit eingenistet hat, ist *Hygrocrocis virescens*, eine bisher unbeschriebene, aber mir aus Ihn-

*) Die gallertige Masse ist die Hülle (der gemeinsame Panzer) der *Frustulien*.

lichen anderen Verhältnissen sehr bekannte überaus feine Alge, keine *Oscillatoria*, welche der Gattung *Leptomitus* nahe steht, jedoch von mir auch sonst nur in gallertigen Unterlagen gesehen worden ist. Wären diese allemal nur zufällig und fremdartig, so gehörte die Form entschieden zur Gattung *Leptomitus*, im Sinne, nicht von Agardh, sondern von Biasoletto und schlösse sich an dessen *Leptomitus Pulegii* an. Uebrigens finden sich auch andere Bacillarien-Formen zerstreut in der Masse, diese sind aber offenbar hier untergeordnet und zufällig.

Möchten Sie doch sich veranlaſst fühlen diese wunderbare, offenbar thierische, nicht pflanzliche Sauerstoffgas-Entwicklung durch die Ihnen gewöhnten genauen Experimente noch weiter zu verfolgen. Gern werde ich, was in meinen Kräften steht, zur klaren Feststellung des Objects beitragen.

Versuche über die Quantität der, von einem Menschen in 24 Stunden ausgeathmeten, Kohlensäure;

von *E. A. Scharling*.

Die verschiedenen Untersuchungen, die von Zeit zu Zeit angestellt worden, um die von einem Menschen in bestimmter Zeit ausgeathmete Kohlensäure zu bestimmen, haben bekanntlich sehr verschiedene, von einander abweichende Resultate gegeben, und namentlich ist man der Meinung gewesen, daſs die von Davy, Allen und Pepys angegebenen Quantitäten Kohlensäure zu groſs sind; aus diesem Grunde benutzt man häufig die ältern, von Lavoisier und Seguin angegebenen Resultate. Diesen letzteren zu Folge, athmet ein Mensch in 24 Stunden 46037 Cubikzoll oder 15661 Gran Sauerstoff ein, und athmet 8584 Gran

Kohlensäure aus, in welcher letzteren 2820 Gran oder 11 Loth 170 Gran Kohlenstoff enthalten sind*). Da Lavoisier indefs auf die Menge Kohlensäure, die den Körper verläfst ohne durch Nase oder Mund zu gehen, keine Rücksicht genommen hat, würde sein Resultat weniger richtig gewesen seyn, als es in Wirklichkeit ist, wenn nicht ein anderer Umstand, den übrigens Lavoisier nicht kannte, dazu beigetragen hätte, die erwähnte Angabe zu berichtigen. Lavoisier machte nämlich, ebenso wie Davy, Allen und Pepys, seine Berechnungen nach der Annahme, dafs der Mensch zu jeder Zeit der 24 Stunden eine gleiche Menge von Kohlensäuregas ausathmet, welche Annahme jedoch unrichtig ist, wie Prout später gezeigt hat; dieser fand nämlich, dafs die Menge der in der Nacht entwickelten Kohlensäure, geringer ist, als der am Tage ausgeathmeten. Da Prout selbst indefs das absolute Gewicht der ausgeathmeten Kohlensäure zu keiner Zeit der 24 Stunden bestimmt hat, so waren unsere Kenntnisse hinsichtlich dieses Gegenstandes bis jetzt noch sehr unsicher, obgleich er für die physiologischen Untersuchungen neuerer Zeit von grofser Wichtigkeit ist.

Ohne allen Zweifel hat das Unbefriedigende genannter Versuche zunächst einen Theil von Liebig's späteren Arbeiten hervorgerufen, bei welchen er sich bestrebt hat, die in dem Menschen gebildete Kohlensäure auf eine *indirecte* Weise zu bestimmen. Mit grofser Sorgfalt hat er nämlich die Nahrungsmittel, die ein gesunder Mensch in 24 Stunden geniefst, so wie die Excremente, die in derselben Zeit abgehen, gewogen und untersucht. Nachdem er so die respectiven Quantitäten Kohlenstoffs in jedem für sich bestimmt hat, nimmt er an, dafs die Menge Kohlenstoffs, welche die Nahrungsmittel mehr als die Ex-

---

*) Nach Coathupe soll ein erwachsener Mensch in 24 Stunden 154,48 Gran oder 10 Loth 72 Gran Kohlenstoff durch die Lungen abgeben. Dinglers Journal 75. Band, Seite 78.

cremente enthalten, zur Bildung der Kohlensäure, die den Körper in Gasform verläfst, verbraucht seyn mufs. (Um möglicher Irrung vorzubeugen, führe ich hier Liebigs eigene Worte an:

»Aus der genauen Bestimmung der Kohlenstoffmenge, wel»che durch die Speisen in den Körper aufgenommen werden, »so wie durch die Ausmittelung derjenigen Quantität, welche »durch die Fäces und den Urin unverbrannt oder wenn man »will, in einer andern Form, als in der Form einer Sauerstoff»verbindung, wieder austritt, ergiebt sich, dafs ein erwachsener »Mann, im Zustande mäfsiger Bewegung, täglich 27,8 Loth Koh»lenstoff verzehrt. Diese 27,8 Loth Kohlenstoff entweichen aus »Haut und Lunge in der Form von kohlensaurem Gas *).«

Hiernach sollte also die Kohlenstoffmenge, welche ein Mensch in 24 Stunden ausathmet, noch gröfser seyn, als nach allen früheren Angaben; wobei doch bemerkt werden mufs, dafs Liebig an einer andern Stelle derselben Abhandlung, zugleich folgende Gröfsen angiebt:

»Die Gefangenen in dem Zuchthaus zu Marienschlofs ver»zehren nicht über 21 Loth Kohlenstoff, die in dem Arresthaus »zu Giefsen, denen alle Bewegung mangelt, nicht über 19 Loth, »und in einer mir bekannten Haushaltung verzehrten 9 Personen »(4 Kinder, 5 Erwachsene) durchschnittlich nicht über 17 Loth »Kohlenstoff.«

Da diese Angaben mit der Berechnung, die Berzelius über das Gewicht der nöthigen Nahrungsmittel, rücksichtlich der ältern Versuche, aufgestellt hat, in grofsem Widerspruche stehen, so schien es mir der Mühe werth zu seyn, noch einmal den Versuch zu machen, ob man nicht durch directe Bestimmung der von einem Menschen ausgeathmeten Kohlenstoffmenge, wenigstens einige der Versuche in Einklang bringen könnte.

Ein Hauptfehler der älteren Versuche war die Erschwerung

*) Annal. der Chem. u. Pharm. XLI. S. 201.

des Athemholens, durch die verschiedenen Mittel, deren man sich zum Sammeln der ausgeathmeten Luft bediente. Die Person, mit der man die Versuche anstellte, würde durch die angewandten Instrumente genöthigt wach zu bleiben, und sich still zu verhalten, sie konnte nicht durch die Nase athmen; kurz, sie würde in einen andern Zustand versetzt, als den, worin wir gewöhnlich leben. Früher hatte man ebenfalls nicht lange genug jedes Mal observirt, wobei also die Wirkungen der stattfindenden Abwechselungen verloren gingen *). Wollte man also zu genaueren Bestimmungen gelangen, so mufste man darauf bedacht seyn, diesen Schwierigkeiten zu entgehen, die im ersten Augenblick gröfser zu seyn scheinen, als sie es in der Wirklichkeit sind. — Da es hier nämlich nur darauf ankommt, die Menge der entwickelten Kohlensäure zu bestimmen, ohne Rücksicht auf die gröfsere oder geringere Quantität der beigemengten atmosphärischen Luft, braucht man nur einen stetigen Luftstrom in einen einigermafsen luftdichten Kasten zu leiten, während man zu gleicher Zeit für die Ableitung der mit Kohlensäure geschwängerten Luft Sorge trägt.

Bekanntlich hat Dulong bei seinen Untersuchungen über das Verhältnifs der von einem Thiere entwickelten, zu der, durch die Bildung der ausgeathmeten Kohlensäure hervorgebrachten Wärme, dasselbe Princip benutzt. Dulong hat indefs nur mit Thieren, und nach einem kleineren Mafsstabe gearbeitet, als es bei den Untersuchungen mit Menschen möglich ist. — Der Gedanke einen einfachen hölzernen Kasten anzuwenden (in den

*) Denn die grofsen Verschiedenheiten, die Allen und Pepys fanden, dafs nämlich im ersten Augenblick nur 3 bis 3,5 pCt., und nachher 10 pCt. Kohlensäure ausgeathmet wurden, wornach sie ein Mittel von 8 pCt. berechnet haben, haben offenbar in den verschiedenen Anstrengungen ihren Grund, womit die Personen Athem geholt, und müssen also als durchaus unregelmäfsige Veränderungen betrachtet werden.

das Licht durch eine Glasscheibe fällt), entstand bei mir zunächst durch einige Versuche, die ich zu seiner Zeit mit einem Modelle einer sogenannten atmosphärischen Eisenbahn unternahm; bei diesen Versuchen wurden nämlich eine kleine gewöhnliche Luftpumpe und eine einfache hölzerne Röhre mit großem Nutzen angewandt. Ich liefs defshalb einen grofsen hölzernen Kasten verfertigen, der 52542 Cubikzoll oder ungefähr 30 Cubikfufs (1 Cubikmeter) Luft fafst. Nachdem alle Ecken und Kanten mit Kitt gefüllt waren, wurde der Kasten von innen und aussen mit Papier beklebt. Der Deckel war so eingerichtet, dafs er von dem, sich im Kasten befindlichen, durch mehrere Wirbel zugeschraubt werden konnte. Wenn diefs geschehen war, wurde die Fuge zwischen Kasten und Deckel von aussen verkittet; darauf wurde eine Lage genäfster Blase und endlich eine Lage Papier über die, zwischen Kasten und Deckel befindlichen verkitteten *) Stellen, geleimt. In dem obern Theile des Kastens waren zwei Röhren luftdicht eingepafst, die in zwei Flaschen mit Schwefelsäure gingen, von denen jede wieder mit vier Flaschen mit kaustischem Kali, einer Flasche mit Schwefelsäure, und einem Rohre mit trocknem kaustischem Kali verbunden war; alles auf ähnliche Weise, wie bei der Verbrennung in den Elementar-Analysen organischer Körper. Die erwähnten Kaliröhren standen ferner durch Röhren mit Gläsern in Verbindung, die Kalkwasser enthielten, und unter den Recipienten zweier Luftpumpen standen. Die aus dem Kasten strömende Luft wurde bei ihrem Durchgange, durch die ersten Flaschen mit Schwefelsäure, von aller Feuchtigkeit befreit, während die Kohlensäure der Luft, von der kaustischen Kaliauflösung aufgenommen wurde. Die letzten Flaschen mit Schwefelsäure dienten zur Aufnahme des, vom Luftstrome aus der Kaliauflösung mit

*) Dieses Verkitten geschah bei den spätern Versuchen blofs mit einer Mischung geschlemmter Kreide und Schweinefetts.

fortgerissenen, Wassers. Die mit kaustischem Kali gefüllten Röhren sollten den etwaigen Rest von Kohlensäure aufnehmen, der bei einem zu schnellen Pumpen von der Kaliauflösung nicht absorbirt worden war. Das Gewicht dieser Röhren nahm jedoch nicht zu, so wie auch das Kalkwasser nie in der Masse selbst unklar wurde, sondern nur an den obersten Seiten, wo das Wasser durch den starken Luftstrom verdampfte.

Die Anwendung doppelter Kaliapparate etc. beruhte darauf, dafs wir auf diese Weise eine lebhaftere Luftcirculation hervorbringen konnten, als wenn wir uns eines einzigen Apparates bedient hätten, ohne dabei die Schnelligkeit des Luftstroms zu vergröfsern.

An der unteren Seite des Kastens war ein Loch angebracht, worin von aussen Liebig's Kaliapparat eingepafst war; indem die, während des Versuchs in den Kasten strömende Luft durch diesen Apparat gehen mufste, wurde sie von aller Kohlensäure befreit.

Um die Dichtigkeit des Kastens zu prüfen, wurde ein mit Oel gefülltes Differentialbarometer so angebracht, dafs man sehen konnte, ob die Spannung der Luft im Kasten eine Vermehrung oder Verminderung erlitte, sammt wie grofs eine solche, etwaige Veränderung sey. Hierbei konnten wir uns während des ganzen Versuchs überzeugen, dafs die Luft keinen andern Ausweg aus dem Kasten hatte, als durch die Kaliapparate. Gewöhnlich zeigte das Barometer 9—12 Linien Oeldruck weniger im Innern des Kastens als aufserhalb desselben, wenn wir die Luftpumpen zur Herstellung der Luftcirculation brauchten. Wurde mit dem Pumpen inne gehalten, bemerkte man nach kurzer Zeit einen gröfseren Druck der im Kasten befindlichen, als der äussern Luft; eine natürliche Folge ihrer Volumzunahme bei einem successiven Steigen ihrer Wärme. — Wurde die Mündung des Kaliapparates unten verschlossen, konnten wir die Verdünnung auf einen Unterschied von 18 bis 24 Linien treiben, und wir

würden ohne Zweifel durch gröfsere oder mehre Luftpumpen die Verdünnung noch weiter getrieben haben, welche jedoch bei dieser Klasse von Versuchen durchaus nicht nöthig seyn würde.

Anstatt der beiden Luftpumpen, deren wir uns anfangs bedienten, brachten wir später die Luftcirculation durch eine Verbindung der doppelten Kaliapparate etc., mit einem Stückfafs voll Wasser, hervor. Die Ausströmung des Wassers wurde mittelst einiger Hähne regulirt. Hierdurch wurde in der Regel im Kasten eine Luftverdünnung von 4 bis 6 Linien Oeldruck erreicht. Schon dieser geringe Unterschied des Druckes der innern und äufsern Luft war hinreichend um ein so starkes Zusammendrükken der Seitenwände des Kastens zu bewirken, dafs man in den ersten Secunden ein Krachen des ganzen Kastens hörte.

Um die Quantität Kohlensäure zu bestimmen, die sich beim Anfange und am Schlusse jedes Versuchs im Kasten befand, wurden 6 graduirte und mit Quecksilber gefüllte Glasröhren angewandt, indem man beim Anfange eine oben im Kasten, eine unten und die dritte in der Mitte, so wie beim Schlusse die drei übrigen auf ähnliche Weise ausleerte. Bei den früheren Versuchen überliefsen wir es der im Kasten befindlichen Person die Röhren zu leeren, und sie in ein Gefäfs mit Quecksilber zu stellen; später aber wendeten wir einen eigenen Mechanismus an, wodurch wir von aussen die Leerung aller drei Röhren auf einmal bewirkten. Dieser Mechanismus bestand der Hauptsache nach aus einer elastischen, hölzernen Feder, die eine hölzerne Stange trug, auf der drei Schalen mit Quecksilber angebracht waren; eine oben dicht an der Decke des Kastens, eine im mittleren und eine im untern Theile. Theils im Innern des Kastens, theils oben auf demselben, wurden hölzerne Klemmen für die Glasröhren in passenden Entfernungen angebracht, so dafs die mit Quecksilber gefüllten, und mittelst der erwähnten Schalen durch Quecksilber gesperrten Röhren, in unveränderter Stellung bleiben konnten, wenn man die Schalen mit Quecksilber so

tief niederdrückte, dafs das Quecksilber der Röhren hinauslaufen konnte. Das Niederdrücken der Schalen wurde mittelst einer eisernen Stange ausgeführt, die luftdicht durch die Decke des Kastens ging, und mit dem Stücke Holz in Verbindung stand, worauf die drei mit Quecksilber gefüllten Schalen ruheten. Sobald der Druck auf die eiserne Stange aufhörte, wurden die Schalen vermittelst der Feder wieder gehoben, indem diese auf's Neue ihre anfängliche Stellung einnahm. Das oberste Rohr war luftdicht in die Kastendecke eingepafst, so dafs sein unteres Ende nur einige Zoll in den Kasten hinabreichte. — Zwei solcher Mechanismen waren im Kasten angebracht, von denen der eine zur Leerung der Röhren beim Anfange, der andere am Schlusse des Versuchs diente.

Um indefs die ganze Luftmasse im Kasten so gleichförmig als möglich zu machen, wurde der Kasten kurz vor dem Gebrauche der Röhren mit einem Federwisch gefächelt. Wurde diefs vergessen, zeigte sich im oberen, mittleren und unteren Theile des Kastens eine ziemliche Verschiedenheit der Kohlensäure-Menge.

Die Wärme im Kasten wurde durch 2 Thermometer bestimmt. Bei den ersten Versuchen wurden diese jede 10 Minuten untersucht, um zu sehen, ob wesentliche Veränderungen mit der Wärme stattfänden; da wir aber ein gleichförmiges Steigen derselben gewahrten, welches während der Zeit des Versuchs nie höher als 3°, und oft nur ½° war, so beschränkten wir uns zuletzt darauf den Stand der Thermometer beim Anfange und am Schlusse zu beobachten.

Schon die früheren Untersucher hatten gefunden, dafs, wenn man eine an Kohlensäure reiche Luft zum Athmen gebraucht, verhältnifsmäfsig weniger Kohlensäure entwickelt wird, als beim Gebrauch gewöhnlicher atmosphärischer Luft; diefs fanden wir bestätigt, und sahen uns dadurch genöthigt meinen ersten Plan, 4—5 Stunden auf's Mal im Kasten zuzubringen, aufzugeben.

Wir hielten es für das Richtigste, während des Verkittens des Deckels eine rasche Luftcirculation zu unterhalten, und brachten deshalb im obern und untern Theile des Kastens verschiedene Löcher an, die beim Beginne des Versuchs leicht durch einige Pfropfen verschlossen werden konnten. Ferner wurde die eine Luftpumpe, die durch ein eigenes Rohr mit dem Kasten in directe Verbindung gesetzt werden konnte, in beständiger Bewegung gehalten *).

Während unsers Aufenthalts im Kasten hüteten wir uns, in einer gezwungenen Stellung zu bleiben, oder uns zu ruhig zu verhalten. Mit Hülfe eines kleinen Stuhles konnten wir im Kasten theils sitzen, theils stehen. Bisweilen lasen wir laut, oder sprachen mit den, bei den Versuchen zufällig Gegenwärtigen; zu andern Zeiten schnitten wir Bücher auf, oder führten Berechnungen über die früheren Versuche aus. Die Mädchen strickten, der Knabe blätterte in Bilderbüchern, ein Soldat, mit dem ich Versuche anstellte, las. Einige Male genossen wir unser Essen im Kasten, und nur Nachts, suchten wir uns ganz ruhig zu verhalten, ja schliefen bisweilen so fest ein, dafs der, welcher den Versuch leitete, den Schlafenden wecken mufste, wenn sich der Versuch dem Ende näherte.

Schon bei einigen der ersten Versuche überzeugten wir uns, dafs der Puls während des Aufenthalts im Kasten keine andere Veränderung erlitt, als die, welche sich auch sonst im Laufe des Tages zeigt.

Bei den meisten Versuchen blieb die Person ungefähr eine Stunde aufs Mal im Kasten; in einzelnen Fällen länger, sehr oft aber nur 30 bis 45 Minuten. Die Ursachen zu einer so ungleichen Zeit waren sehr verschieden; anfangs, als ich mit mir selbst

*) Diese letzten Vorsichtsmafsregeln waren doch nur in den ersten Reihen dieser Versuche nöthig, da das Verschliefsen des Kastens längere Zeit erforderte, als später bei Anwendung des bessern Kittes.

experimentirte, und mich durch den Aufenthalt im Kasten nicht genirt fühlte, hielt ich es für das Sicherste, eine ziemlich lange Zeit anzuwenden, um das öftere Wiederholen der Versuche zu vermeiden. Später, namentlich als die Versuche mit dem Soldaten angestellt wurden, fürchtete ich, dafs doch möglicher Weise ein Verlust an Kohlensäure stattfinden könnte, wenn er, aller Wahrscheinlichkeit nach, mehr Kohlensäure ausathmend als ich, sich längere Zeit in einer Atmosphäre aufhalten sollte, die reicher an Kohlensäure war, als die gewöhnliche. Hier, wie überhaupt bei allen spätern Versuchen, wählte ich also eine kürzere Zeit. Bei den Kindern, wo diese Furcht weniger gegründet war, verlängerte ich gewöhnlich die Dauer der Versuche. Ueberhaupt war es nothwendig, Nachts die Versuche etwas länger währen zu lassen, da die Person sonst kaum in Schlaf fallen konnte, ehe der Versuch geendigt war. Bisweilen mufste mit den Versuchen inne gehalten werden, weil die Person keine Zeit hatte, dem Versuche länger beizuwohnen; z. B. der Versuch mit Nr. 4. von Uhr 5″,51′ bis 6″,16′ *).

Im Ganzen habe ich auf diese Weise ungefähr einige und sechzig Versuche angestellt, und in den nachfolgenden 6 Tabellen die Resultate derselben gesammelt.

Die Versuche mit Nr. 1. und Nr. 2. wurden gröfstentheils

---

*) Fast ins Lächerliche gehen die vielen Schwierigkeiten, mit denen man bei solchen, mit andern Menschen anzustellenden Versuchen zu kämpfen hat, wenn man sich nicht im Stande sieht, sich über alle andern Rücksichten hinwegzusetzen. Bisweilen waren die Personen anfangs ängstlich, wobei dann eine so geringe Menge Kohlensäure erhalten wurde, dafs der Versuch nicht berücksichtigt werden konnte; zu andern Zeiten wurden sie durch Geschäfte von der längern Theilnahme an den Versuchen abgehalten; ja in einzelnen Fällen hatte ich die Unannehmlichkeit, dafs diejenigen, welche an einigen Versuchen theilgenommen hatten, sich den folgenden durchaus entzogen. So hatte ich einige Verfuche mit einer alten Frau angestellt, die sich auf das Bestimmteste weigerte, an den nächtlichen Versuchen Theil zu nehmen.

in den warmen Tagen des Juni 1842, also in einer, für das Klima Dänemarks, ungewöhnlich hohen Temperatur unternommen. Die Versuche mit Nr. 3, 4, 5, 6 dagegen in demselben Jahre, aber im Spätsommer und Herbst. In der Regel wurden nur 1 bis 2 Versuche in 24 Stunden angestellt. Den Personen, mit welchen die Versuche unternommen wurden, ward keine bestimmte Diät vorgeschrieben; ich suchte nur, so viel als möglich, sie jede ungewöhnliche Abweichung von ihrer gewöhnlichen Lebensweise vermeiden zu lassen. In den Tabellen ist zugleich angeführt, wann sie zuletzt gegessen, oder was sonst allenfalls einen Einfluſs auf ihre Respiration gehabt haben konnte.

Bei der Bestimmung des Volumen der in dem Kasten enthaltenen Luft hielt die Erreichung einer vollkommenen Genauigkeit natürlicher Weise auſserordentlich schwer; denn selbst unsre höchst mühsame Ausmessung und Abwägung der benutzten Stative und Glasröhren, so wie des gebrauchten Quecksilbers, gaben doch nur ein einigermaſsen genaues Resultat. Ebenso wenig war es leicht, das Volumen der Personen ganz genau zu bestimmen, und wir beschränkten uns deshalb darauf, ihr Volumen nach ihrem Gewichte zu bestimmen, indem wir ihr specifisches Gewicht gleich dem des Wassers annahmen. Bedenkt man indeſs, daſs 100 Cubikzoll der im Kasten befindlichen Luft fast nie 6 Cubikzoll Kohlensäure enthielten, sondern häufig nur zwischen 2 und 3 Cubikzoll, wovon nur die Hälfte auf das Resultat Einfluſs haben kann, da die beim Anfange im Kasten befindliche Quantität Kohlensäure von der abgezogen wird, die am Schlusse darin enthalten ist, so sieht man, daſs nur 1 bis 3 Cubikzoll Kohlensäure restiren, die einem Gewichte von $^{2}/_{10}$ bis $^{6}/_{10}$ Gran Kohlenstoff entsprechen. Ein Fehler von 100 Cubikzoll in der Ausmessung des Volumen des Kastens wird auf diese Weise also nur einen Fehler von 6 bis 12 Gran Kohlenstoff während der 24 Stunden bewirken. Diese Gröſse ist aber weit geringer, als die Variation in der Kohlenstoffmenge, die derselbe Mensch

in 2 verschiedenen Tagen ausathmet. — Eine andere Veranlassung zu ungenauen Resultaten hinsichtlich des Volumens der im Kasten befindlichen Luft könnte man vielleicht darin finden, dafs diese Luft mit Wasserdämpfen angefüllt wird, deren Menge nach dem Mittel der von den beiden im Kasten befindlichen Thermometern angegebenen Wärme berechnet ist, ohne weitern Beweis für die wirkliche Sättigung der Luft mit Wasserdämpfen; da aber die Person in der Regel $1/4$ oder $1/2$ Stunde vor Anfang des Versuchs, nämlich während des Verkittens des Deckels, im Kasten verweilte, so kann man kaum daran zweifeln, dafs die Luft beim Anfange der Versuche, eben so gut wie am Ende derselben, mit Wasserdämpfen gesättigt gewesen sey. Weit schwieriger war es, mit Genauigkeit die Procente der Kohlensäure zu bestimmen, die in der im Kasten befindlichen Luft enthalten war. Es ist schon angeführt, dafs man theils durch ein Fächeln im Kasten, ehe die Proben genommen genommen wurden, die Luft so gut als möglich zu vermischen suchte; theils 3 verschiedene Proben nahm, und das Mittel aus diesen berechnete, und doch fand sich dann und wann aller angewandten Mühe ungeachtet, ein bedeutender Unterschied zwischen der Kohlensäure-Menge in den 3 Proben, welches vermuthlich von einer unzulänglichen Mischung der Luftlagen im Kasten herrührte.

Nr. 1. — Ein 35jähriger Mann

1842. Datum.	Glockenschlag.	Volumen des Kastens in dänischen Cub. Zollen.	Barometerstand in französ. Linien.	Mittel aus den Thermometerangaben.	
				Anfang.	Schlufs.
	Mitternacht.			°R.	°R.
11. Juni.	3,37″—4,45″	43,526	340,25‴	18,5	18,5
13. „	6,42″—7,42″	45,660	338,0‴	17,75	19,0
20. „	9,30″—10,30″	„	335,875‴	15,0	15,875
18. „	10,53″—11,53″	„	335,0‴	15,375	16,375
	Mittag.				
28. „	12,15″—1,15″	45,885	336,5‴	15,25	16,625
21. „	3—4	45,660	336,5‴	16,75	18,5
11. „	4,41″—5,22″	43,526	338,0‴	20,0	21,0
18. „	8,33″—9,18″	45,660	335,5‴	14,75	17,0
1. Juli.	10—11	46,763	336,75‴	16,5	17,75
27. Juni.	11—12	45,885	334,0‴	16,0	16,75
	Mitternacht.				

Nr. 2. — Ein 16jähriger Mann

1842. Datum.	Glockenschlag.	Volumen des Kastens in dänischen Cub. Zollen.	Barometerstand in französ. Linien.	Anfang.	Schlufs.
	Mitternacht.				
6. Juni.	1,12″—2,12″	43,418	339,5‴	19,75	19
11. „	5,42″—6,34″	43,948	342,0‴	17,75	18,25
13. „	8,25″—9,25″	46,092	338,0‴	18,5	19,5
27. Oct.	10,13″—10,45″	„	335,25‴	8,5	10,5
	Mittag.				
18. Juni.	12,26″—1,26″	„	335,0‴	15,0	16,75
26. Oct.	1,33″—2,10″	„	334,75‴	9,5	11,0
14. Nov.	5,17″—5,51″	„	329,0‴	10,0	12,0
11. Juni.	7,10″—8,10″	43,948	336,0‴	20	21,75

wog 131 *dänische Pfunde.*

Kohlensäure-Menge im Kasten. Anfang	Kohlensäure-Menge im Kasten. Schlufs	Gewichtszunahme an CO_2 im Kaliapparate in Gran.	Resultat. In der gegebenen Zeit.	Resultat. Berechnet für eine Stunde.	Bemerkungen.
				Gran Kohlenstoff	
1/27	1/17,5	154,8	164,4	145	Nüchtern.
1/51,5	1/24,6	239,0	190	190	Nach dem Genufs von Thee u. Butterbrod, sammt einem kurzen Spaziergange.
1/39,3	1/32,6	314,0	118	118	
1/12,6	1/54	231,0	130	130	Hungrig, vor dem Frühstück.
1/61,0	1/34	235,9	148	148	
1/40,6	1/25	246,0	165	165	Nach dem um 1½ genossenen Mittagsessen.
1/71	1/37	80,0	97	142	
1/55	1/33	166,5	120	160	Nach dem Genufs von Thee und Butterbrod.
1/41,4	1/26,9	283,3	160	160	
1/56,6	1/38,5	177,3	100	100	Schlafend.
			Summa 1458 Gran in 10 Stunden.		

wog 115½ *dänische Pfunde.*

Anfang	Schlufs	Gewichtszunahme	In der gegebenen Zeit	Für eine Stunde	Bemerkungen
1/22,7	1/18,4	183,4	114	114	Schläfrig.
1/20	1/15,25	132,0	129,8	144,2	Nüchtern.
1/60,5	1/35	200,0	129,8	129,8	Nüchtern und hungrig, da wir schon mit Nr. 1 an demselben Morgen einen Versuch angestellt hatten.
1/101,9	1/54,5	50,4	72,85	136,6	
1/44	1/25,2	225,0	177	177	Um 11½ gefrühstückt.
1/171,5	1/55,8	69,6	103	167,7	Um 11 gefrühstückt.
1/148	1/55,5	1/10[illegible],5	102,3	180,8	Um 3 zu Mittag gegessen und dann einen kleinen Spaziergang gemacht.
1/55,0	1/26,5	173,0	163,4	163,4	
			Summa 1213,5 Gran in 8 Stunden.		

Nro. 3. — *Ein 28jähriger Mann*

1842. Datum.	Glockenschlag.	Volumen des Kastens in dänischen Cub. Zollen.	Barometerstand in französ. Linien.	Mittel aus den Thermometerangaben. Anfang.	Schlufs.
	Mitternacht.			°R.	°R.
8. Oct.	12,41″—1,1″	47,260	337,5‴	11,0	12,25
10. „	5,38″—6,9″	47,371	341,0‴	11,5	12,75
10. „	6,58″—7,36″	„	341,0‴	10,5	12,625
23. „	10,15″—10,48″	„	328,875‴	9,375	11,25
6. „	11—11,46″	„	337,25‴	12,125	13,625
	Mittag.				
8. „	1,11″—1,41″	„	341,0‴	13,5	14,625
22. „	4,27″—5,1″	„	333,5‴	9,25	11,375
22. „	5,42″—6,20″	„	333,5‴	8,5	11,375
6. „	7,3″—7,30″	„	337,25‴	11,25	12,625
6. „	8,33″—9″	„	337,25‴	11,125	12,75
7. „	11,16″—11,48″	47,260	337,5‴	10,75	12,0
	Mitternacht.				

Nr. 4. *Ein 19jähriges Frauenzimmer*

1842. Datum.	Glockenschlag.	Volumen des Kastens in dänischen Cub. Zollen.	Barometerstand in französ. Linien.	Anfang.	Schlufs.
	Mitternacht.				
28. Oct.	11,37″—12,25″	48,625	334,25‴	8,5	10,0
18. „	5,29″—6,5″	48,834	328,75‴	11,0	12,125
30. „	10,4″—10,38″	„	335,25‴	9,5	11,25
	Mittag.				
21. „	1,0″—1,38″	„	333,25‴	11,5	12,75
15. „	4,47″—5,23″	„	338,5‴	12,0	13,5
15. „	5,51″—6,16″	„	338,5‴	12,25	13,3
19. „	9,30″—10,25″	48,625	326,5‴	10,5	11,75

wog 164 dänische Pfunde.

Kohlensäure-Menge im Kasten. Anfang	Kohlensäure-Menge im Kasten. Schlufs	Gewichtszunahme an $C\,O_2$ im Kaliapparate in Gran.	Resultat. In der gegebenen Zeit.	Resultat. Berechnet für eine Stunde.	Bemerkungen.
				Gran Kohlenstoff	
1/157,4	1/59,4	51,5	84,9	137,8	Schlafend.
1/91,9	1/59,3	63,7	57,7	111,9	Nüchtern.
1/169,5	1/47,6	74,7	101,0	159,4	Zwischen diesem u. dem vorigen Versuche trank der Soldat Kaffe u. afs Brod, und pumpte Wasser.
1/106,3	1/51,8	58,4	81,3	147,8	
1/118,9	1/48,9	71,6	135,1	180,2	
1/112,4	1/49,6	67,9	94,4	188,9	Nach dem Mittagessen.
1/80,5	1/38,4	70,5	110,3	194,7	Nach dem Mittagessen um 1 1/4.
1/104,4	1/43,3	82,9	112,9	178,3	Zwischen diesem u. dem vorigen Versuche genofs er Branntw. u. Brod, u. pumpte Wasser in's Stückfafs.
1/106,9	1/58,9	79,8	77,1	174,3	
1/94,3	1/47,5	50,5	83,9	186,5	
1/106,3	1/58,8	51,6	65,2	122,3	Schlafend.

Summa 1777 Gran in 11 Stunden.

wog 111½ dänische Pfunde.

Anfang	Schlufs	Gewichtszunahme	In der gegebenen Zeit	Berechnet für eine Stunde	Bemerkungen
1/60,6	1/39,8	71,9	79,1	98,9	Afs einen Apfel, während der Kasten verschlossen wurde; gegen das Ende schläfrig.
1/78	1/54,2	62,6	54,8	91,3	Nüchtern.
1/148,8	1/74,1	19,6	52,5	92,6	Hatte um 7½ Thee und Butterbrod genossen.
1/113,7	1/54,8	72,7	84,8	133,8	Hatte um 12 gefrühstückt.
1/126,4	1/63,2	56,6	70,2	117,0	Hatte um 3½ zu Mittag gegessen und dann Kaffe getrunken.
1/160	1/74,9	29,1	57,3	137,6	
1/105	1/54,1	78,5	81,7	108,9	Thee und Butterbrod genossen.

Summa 780,1 Gran in 7 Stunden.

Nro. 5. — *Ein 9¾jähriger Knabe*

1842. Datum.	Glockenschlag.	Volumen des Kastens in dänischen Cub. Zollen.	Barometerstand in französ. Linien.	Mittel aus den Thermometerangaben. Anfang.	Schlufs.
	Mitternacht.			°R.	°R.
18. Oct.	6,35′′—7,7′′	51,613	328,75′′′	11,5	12,375
9. „	7,24′′—8,13′′	„	339,0′′′	10,0	11,5
10. Aug.	9,49′′—10,49′′	„	339,5′′′	18,5	19,375
	Mittag.				
16. Oct.	11,55′′—12,36′′	„	337,75′′′	11,75	12,875
„	2,0′′—2,50′′	„	337,75′′′	12,75	14,125
29. Aug.	6,30′′—7,15′′	„	340,25′′′	19,5	19,625
23. Sept.	8,55′′—9,51′′	„	333,0′′′	13,5	13,75
20. „	11,13′′—12,10′′	„	333,5′′′	15,25	16,0
	Mitternacht.				

Nro. 6. — *Ein 10jähriges Mädchen*

Datum	Glockenschlag	Volumen	Barometerstand	Anfang	Schlufs
	Mitternacht.				
10. Oct.	12,58′′—2,0′′	51,613	339,5′′′	9,75	10,75
14. Sept.	7,5′′—7,50′′	„	340,5′′′	12,875	13,625
10. Aug.	7,45′′—8,45′′	„	339,5′′′	18,5	19,125
3. Sept.	10,30′′—11,15′′	„	338,75′′′	17,0	17,5
	Mittag.				
5. „	3,30′′—4,20′′	„	338,0′′′	14,625	15,25
22. Aug.	5,30′′—6,30′′	„	340,0′′′	19,25	20,5
20. „	5,30′′—6,30′′	„	338,0′′′	19,75	20,75
9. Sept.	6,28′′—7,18′′	„	332,5′′′	14,625	15,0
15. „	9,0′′—9,45′′	„	341,0′′′	13,375	14,25
7. „	10,34′′—11,22′′	„	339,0′′′	13,75	14,5

wog 44 dänische Pfunde.

Kohlensäure-Menge im Kasten. Anfang	Kohlensäure-Menge im Kasten. Schlufs	Gewichtszunahme in CO_2 im Kaliapparate in Gran.	Resultat. In der gegebenen Zeit.	Resultat. Berechnet für eine Stunde. Gran Kohlenstoff	Bemerkungen.
1/85,9	1/64	40,0	40,6	76,2	Nüchtern.
1/217,4	1/75,8	49,1	77,4	94,8	Thee getrunken u. Butterbrod gegessen.
1/66,2	1/35,3	75,8	113,8	113,8	Kurz vorher gefrühstückt.
1/147,3	1/73,7	46,8	62,5	91,5	
1/123,4	1/51	57,4	79,4	119,3	Um 1 zu Mittag gegessen.
1/176,1	1/82	21,8	52,5	69,8	Essend.
1/141	1/71,6	106,8	78,9	84,5	Um 6¾ zu Abend gegessen.
1/126,5	1/64,7	63,7	71,1	74,8	Würde erst gegen das Ende schläfrig.

Summa 724,7 Gran in 8 Stunden.

wog 46 dänische Pfunde.

Kohlensäure-Menge im Kasten. Anfang	Kohlensäure-Menge im Kasten. Schlufs	Gewichtszunahme in CO_2 im Kaliapparate in Gran.	Resultat. In der gegebenen Zeit.	Resultat. Berechnet für eine Stunde. Gran Kohlenstoff	Bemerkungen.
1/212,9	1/87	61,2	67,7	65,5	Schlafend.
1/119	1/62,4	55,6	71,4	95,3	Hatte Thee getrunken u. Butterbrod gegessen.
1/48,2	1/36,2	81,4	70,7	70,7	
1/73	1/45,5	48,3	72,3	96,4	Um 9 gefrühstückt.
1/208,8	1/61,8	38,1	94,15	103,0	Um 3 zu Mittag gegessen.
1/189,8	1/81,3	95,1	75,1	75,1	
1/79,7	1/45,2	93,6	91,5	91,5	
1/84,2	1/48,7	74,0	82,0	99,0	Kurz nach genossenem Vesperbrod.
1/124,8	1/76	77,3	58,4	77,9	
1/125,4	1/69,5	48,6	60,0	75,1	Schlafend.

Summa 849,4 Gran in 10 Stunden.

Bei der Annahme, dafs von Erwachsenen in der Regel 7 und von Kindern 9 der 24 Stunden zum Schlafen gebraucht werden, geben vorstehende Tabellen folgende Resultate.

Ein 35jähriger Mann, der 131 ℔ wog, athmete in 24 Stunden 14 Loth 171 Gran (219,47 Gram) aus.

Ein 16jähriger junger Mensch, der 115½ ℔ wog, athmete in 24 Stunden 15 Loth 1 Gran (224,37 Gram) aus.

Ein 28jähriger Gardesoldat, der 164 ℔ wog, athmete 16 Loth 17 Gran (239,714 Gram) Kohlenstoff in 24 Stunden aus.

Eine 19jährige Dienstmagd, die 111½ ℔ wog, athmete 11 Loth 29 Gran (165,877 Gram) in 24 Stunden aus.

Ein 9¾jähriger Knabe, der 44 ℔ wog, athmite 8 Loth 222 Gran (133,126 Gram) in 24 Stunden aus.

Ein 10jähriges Mädchen, die 46 ℔ wog, athmete 5 Loth 92 Gran (125,42 Gram) in 24 Stunden aus *).

Stellt man eine Vergleichung der Tabellen an, bemerkt man in Nr. 3 die gröfste Regelmäfsigkeit, welche ich grofsentheils der regelmäfsigen Lebensweise des Soldaten während dieser Tage zuschreibe; er fühlte ebenfalls weder die geringste Furcht, noch Freude über das Seyn im Kasten, sondern afs, trank und arbeitete ganz nach meinem Wunsch, in gröfster Ruhe, und mit völliger Gleichgültigkeit mit Rücksicht auf den Ausfall des Resultats.

Die mit mir selbst angestellten Versuche bieten die gröfsten Abweichungen dar, namentlich zeigt sich die Kohlensäure-Menge am Vormittage etwas geringer als bei Nr. 2, wo ich aber bemerken mufs, dafs ich häufig nicht zur gewöhnlichen Zeit gefrühstückt hatte. In den Versuchen früh Morgens athmete

*) In Beziehung auf die Ungleichheit in dem ausgeathmeten Kohlenstoffquantum, bedingt durch gesteigerte Respiration und Bewegung, siehe die folgende Abhandlung.

D. Red.

ich gewöhnlich mehr Kohlenstoff aus, als die Uebrigen, welches wahrscheinlich dadurch bewirkt wurde, dafs ich am Morgen, ehe ich in den Kasten ging, erst nachsehen mufste, ob sich Alles in gehöriger Ordnung befände, so dafs ich mich also schon in einem ganz andern geistig aufgeweckten Zustande befand, als die übrigen Personen, die am Morgen nur eine Treppe zu ersteigen hatten, um in den Kasten zu kommen, wie es mit den Kindern der Fall war, oder nur einen kurzen Weg zurückzulegen brauchten, und die nichts anders zu thun hatten, als auf einem Stuhle still zu sitzen. Dafs ich überdies auch das Pumpen weniger gut reguliren konnte, wenn ich selbst im Kasten war, sieht man leicht ein.

Bei Nr. 4 scheint eine Unregelmäfsigkeit stattgefunden zu haben, indem die Menge des ausgeathmeten Kohlenstoffs von Uhr 4,47 bis 5,23, verhältnifsmäfsig bedeutend geringer ist, als in dem nächsten Versuche. Diese Unregelmäfsigkeit wurde vermuthlich dadurch verursacht, dafs die Person (meine Dienstmagd) wufste, dafs ich sie an diesem Tage im Laboratorium erwartete, und nichts destoweniger ihren Kaffe nicht entbehren wollte, sich defshalb nach diesem aufhielt, und später die verlorene Zeit durch Laufen einzuholen suchte. Diese Anstrengung, in Verbindung mit dem genossenen Kaffe, kann möglicher Weise eine verhältnifsmäfsig geringere Ausathmung an Kohlenstoff bewirkt haben. — Abends von 11,37 bis 12,25, kam sie auf den Einfall, einen Apfel mit sich in den Kasten zu nehmen, den sie während des Verschliefsens des Kastens verzehrte. In wie fern dies ein abweichendes Resultat zur Folge gehabt hat, mufs ich dahin gestellt seyn lassen.

Lassen wir Nr. 1. unberücksichtigt, finden wir, dafs das Maximum der ausgeathmeten Kohlenstoff-Menge, nach der Hauptmahlzeit stattfand, ohne doch von einem bestimmten Glockenschlage abzuhängen. Das Minimum fand sich bei Nr. 1., Nr. 2. und Nr. 6. in der Nacht, bei Nr. 3. und 4. am Morgen, gleich

nach ihrem Aufstehen und ehe sie etwas genossen hatten; bei Nr. 5. fand sich das Minimum Abends, zu der Zeit, wo er gewöhnlich das Abendbrod zu geniefsen pflegte; doch verdient bemerkt zu werden, dafs auch er spät Abends als früh Morgens bedeutend geringere Quantitäten Kohlenstoffs ausathmete, als zu den übrigen Zeiten der 24 Stunden. Es scheint ausgemacht zu seyn, dafs männliche Personen mehr Kohlensäure ausathmen, als weibliche desselben Alters.

Die am Tage ausgeathmete Kohlenstoff-Menge ist bedeutend gröfser als die, welche in einer eben so langen Zeit der Nacht ausgeathmet wird. — Hunger und Ruhe vermindern die ausgeathmete Kohlenstoff-Menge, während sie durch Sättigung und mäfsige Arbeit vergröfsert wird.

Es war meine Absicht, diesen Versuchen eine weit gröfsere Ausdehnung zu geben, ehe ich sie veröffentlichte; theils verbieten mir aber meine Geschäfte, diesen Winter daran zu denken, theils hoffe ich, dafs vielleicht schon diese zu mehren, nicht unwichtigen Resultaten führen können, besonders wenn sie mit den früheren Versuchen von Prout verglichen werden.

Bei einer solchen Vergleichung mufs man jedoch wohl bedenken, dafs sich Prout eigentlich ein anderes Problem gestellt hatte, als ich. Wenn Prout defshalb anführt, dafs er weder nach einem Fasten von selbst 21 Stunden eine wesentliche Verminderung, noch nach dem Essen eine merkliche Vermehrung der Kohlensäure in der ausgeathmeten Luft bemerkte, so scheint dies wohl gegen meine Erfahrung zu streiten; das Widersprechende hierin fällt aber dadurch weg, dafs Prout ausdrücklich darauf aufmerksam macht, dafs die von ihm angestellten Versuche, und die darnach berechneten Tabellen nur die Fähigkeit, (capability) *) der Respirationsorgane zu einer gegebenen Zeit Kohlensäure zu bilden, angeben, keineswegs aber die Kohlen-

*) Journal f. Chemie und Physik von Schweigger XV. B. 65te Seite.

säure-Menge bestimmen sollen, die in einer kürzern oder längern Zeit ausgeathmet wird. Prout sagt ferner: »Da ein schnellerer Blutumlauf auch eine häufigere Respiration bewirkt, so kann zu einer gegebenen Zeit eine gröfsere Kohlensäure-Menge gebildet werden, als zu einer andern Zeit, wo der Blutumlauf langsamer ist, obgleich die in jedem Augenblick gebildete Kohlensäure-Menge nicht gröfser ist, als bei dem langsameren Blutumlauf.«

Da der schnellere Blutumlauf sich durch eine gröfsere Anzahl von Pulsschlägen kund giebt, so kann man aus Prout's eigenen Angaben ersehen, dafs er nach dem Essen eine gröfsere Kohlensäure-Menge erhalten haben würde, als vor demselben, wenn es sein Plan gewesen wäre, die *Menge* der ausgeathmeten Kohlensäure zu bestimmen. In dem 6., 7., 8., 9. und 11. Versuche wird ausdrücklich angegeben, dafs die Anzahl der Pulsschläge vor dem Mittagsessen geringer war als nach demselben.

Datum.	Stunde.	Anzahl der Pulsschläge.	
Den 18. August	1,15	68	Vor dem Mittagsessen.
	2,25	70	12 Minuten nach dem Mittagsessen.
Den 26. August	1	64	V. Mittag; kein Frühstück.
	3,25	72	12 Minuten nach Mittag.
Den 27. August	1	78	Vor Mittag.
	3	84	20 Minuten nach dem Mittagessen und einem Spaziergang.
Den 1. September	2,45	80	12 Minuten nach Mittag.

Nach wiederholten Untersuchungen meines eigenen Pulses fand ich, dafs er 30 bis 45 Minuten vor dem Mittagsessen in der Regel zwischen 72 und 76 Schläge in der Minute machte; 30 bis 45 Minuten nach dem Essen dagegen 80 bis 82, 1½

Stunden nach dem Essen und einem kurzen Spaziergang 89, 3 Stunden nach Tisch 80, und 4 Stunden nach dem Mittagsessen wieder 72 Schläge.

Vergleicht man nach meinen Versuchen das Verhältnifs zwischen der in der Nacht und der am Tage ausgeathmeten Kohlenstoff-Menge, so ergiebt sich folgende Tabelle:

Nr. 1.	Scharling	1 : 1,237
Nr. 2.	Thomsen	1 : 1,235
Nr. 3.	Der Soldat	1 : 1,42
Nr. 4.	Das erwachsene Mädchen	1 : 1,24
Nr. 5.	Der Knabe	1 : 1,266
Nr. 6.	Das kleine Mädchen . .	1 : 1,225.

Nimmt man aus diesen 6 Verhältnifszahlen das Mittel, so wird das Verhältnifs der in der Nacht ausgeathmeten Kohlenstoff-Menge zu der, welche am Tage ausgeathmet wird, wie 1 : 1,237; oder es wird am Tage, im wachenden Zustande ungefähr ¼ Kohlenstoff mehr ausgeathmet, als Nachts während des Schlafes.

Prout ist zu dem Resultate gelangt, dafs das Maximum der Fähigkeit der Respirationsorgane am Tage Kohlensäure auszuathmen, ungefähr um ⅓ gröfser ist als Nachts; wird das Verhältnifs aber bestimmter ausgerechnet, ergiebt sich 1,24 : 1, welches, so weit eine Vergleichung statt haben kann, aufserordentlich nahe mit dem Resultate meiner Versuche übereinstimmt.

Andrerseits ist es leicht, aus dem Vorhergehenden einzusehen, dafs der Unterschied zwischen der gröfsten und kleinsten Menge Kohlenstoffs, die ein Mensch in zwei gleich langen Zeiten ausathmet, gröfser seyn kann, als der Unterschied zwischen der Fähigkeit der Respirationsorgane, zu zwei verschiedenen Zeiten Kohlensäure zu bilden. Vergleicht man das Maximum und Minimum der Quantitäten Kohlenstoff, die nach meinen Versuchen von einem Menschen in 24 Stunden ausgeathmet werden, so ergiebt sich der Unterschied:

für den Soldaten: . . . . . . 1 : 1,74
für den Knaben: . . . . 1 : 1,7
für Scharling: . . . . 1 : 1,6
für Thomsen: . . . . 1 : 1,586
für das kleine Mädchen: . . . 1 : 1,57
für das erwachsene Mädchen: . 1 : 1,5
Das Mittel hieraus ist: . . . . . 1 : 1,616.

Um für die Vergleichung des Verhältnisses zwischen der von den Kindern und der von den Erwachsenen ausgeathmeten Kohlenstoffmenge einen Ausgangpunkt zu finden, habe ich folgende Berechnung angestellt: Wenn das Gewicht des Soldaten x Kohlensäure gegeben, wie viel sollte dann das Gewicht von Nr. 1., Nr. 2., Nr. 4. etc. geben? Die hierdurch erhaltene Gröfse ist alsdann in die dividirt, welche ich nach den Versuchen für jede einzelne Person berechnet habe. Wenn auf diese Weise die vom Soldaten ausgeathmete Kohlenstoffmenge als Einheit gesetzt wird, erhält man folgende Tabelle:

Nr. 3.	(28 Jahr, männlich)	1
Nr. 4.	(19 Jahr, weiblich)	1,02
Nr. 1.	(35 Jahr, männlich)	1,146
Nr. 2.	(16 Jahr, männlich)	1,33
Nr. 6.	(10 Jahr, weiblich)	1,86
Nr. 5.	(9¾ Jahr, männlich)	2,07

Hiernach athmen also die Kinder verhältnifsmäfsig etwas mehr Kohlenstoff aus als die Erwachsenen; ein Resultat, welches sich zum Voraus erwarten liefs. Uebrigens hätte ich gewünscht, die Gröfse der Respirationsorgane dieser verschiedenen Personen vergleichen zu können; denn das Gewicht der Knochen etc. in den Erwachsenen macht natürlicher Weise, dafs der Unterschied bei dieser Berechnung gröfser wird, als er wahrscheinlich werden würde, wenn man die wirkliche Gröfse der Respirationsorgane mit in Rechnung bringen könnte.

Noch mufs ich eines speciellen Falles erwähnen, der mir Aufmerksamkeit zu verdienen scheint.

Unter den Versuchen, die ich mit dem kleinen Mädchen anstellte, befand sich einer, den ich aus folgenden Gründen in den Tabellen nicht angeführt habe. Dieser Versuch nämlich wurde an einem Nachmittage angestellt, wo die Wärme sehr grofs, und die Luft sehr drückend war; Umstände, die doch nicht auffallend genug waren, um mich von dem Versuche abzuhalten. Das Kind befand sich wohl, als es in den Kasten kam, und verliefs denselben nach geendigtem Versuche, ohne im Geringsten unwohl auszusehen, oder über irgend ein Uebelbefinden zu klagen. Als ich defshalb nach den darüber angestellten Berechnungen fand, dafs es einige und funfzig Gran (3 Grm.) Kohlenstoff in einer Stunde ausgeathmet haben sollte, welches nach allen frühern Versuchen nothwendig zu wenig seyn mufste, so nahm ich an, dafs sich irgend ein Fehler eingeschlichen habe, weshalb ich am nächsten Tage, bei den Vorbereitungen zu einem neuen Versuche, meinen Gehülfen, Herr Thomsen, darauf aufmerksam machte, diesmal mit gröfserer Sorgfalt zu verfahren, da der vorige Versuch mifslungen sey. Während wir nun überlegten, wo der Fehler zunächst zu suchen sey, wurde das Räthsel auf eine ganz andere Weise gelöst, indem mich der Vater des Kindes nämlich benachrichtigte, dafs das Kind, kurz nachdem es vom letzten Versuche hinuntergekommen, plötzliche Uebelkeit gefühlt und sich erbrochen habe. Später hatte das Kind sich wieder wohl befunden, obgleich es aber selbst willig war, wieder in den Kasten zu gehen, wünschte der Vater doch einen Aufschub des Versuchs von 1 bis 2 Tagen. Hier kann kaum bezweifelt werden, dafs das Uebelbefinden des Kindes, welches vermuthlich durch die ungewöhnliche Wärme und beklommene Luft entstanden, die auffallend geringe Menge der ausgeathmeten Kohlensäure bewirkt habe. Weder vorher noch nachher sind mir ähnliche Fälle vorgekommen.

Hierdurch bin ich auf den Gedanken gebracht, dafs die genaue Bestimmung der von einem Menschen ausgeathmeten Kohlensäure-Menge, vielleicht ein nicht unwichtiges Mittel für die wissenschaftliche Arzneikunde, sowohl in theoretischer als praktischer Hinsicht, werden könne. Sollte es sich nämlich durch fortgesetzte Untersuchungen bestätigen, dafs man im Stande ist, einigermafsen genau anzugeben, wie viel Kohlensäure ein gesunder Mann oder ein gesundes Frauenzimmer von bestimmtem Alter ausathmen soll, ungefähr so, wie man jetzt die Anzahl der Pulsschläge angeben kann, die der Puls eines Menschen machen soll, so wäre es sehr wohl möglich, dafs man noch bestimmter die Natur der einen oder andern Krankheit festsetzen könnte. Sollte es z. B. nicht wahrscheinlich seyn, dafs die beiden, unter dem Namen Faulfieber und Nervenfieber bekannten Krankheiten, sich auf diese Weise genauer bestimmen liefsen als bisher? Oder sollte die Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure nicht zur Unterstützung der stethoscopischen Untersuchungen dienen, oder uns im Ganzen über den Charakter der Leber- und Lungenkrankheiten näher aufklären können? Fände man auf diese Weise wirklich in solchen Krankheiten wesentliche Verschiedenheiten, so wäre es wahrscheinlich, dafs auch andre, und vielleicht leichter zu beobachtende Kennzeichen entdeckt würden; ganz auf ähnliche Weise, wie die chemischen Analysen in der Mineralogie zu einer vollständigeren und schärferen Auffassung der äufsern Formen beigetragen haben. — Dafs der entgegengesetzte Weg vielleicht häufiger eingeschlagen worden, kann kein Grund gegen die Benutzung auch dieses Weges abgeben.

Nur durch vorurtheilsfreie und sorgfältige Untersuchungen werden sich diese Fragen beantworten lassen; Jedem aber, dem die Unsicherheit, oder richtiger die Unbestimmtheit der meisten Kennzeichen, die gegenwärtig vom Arzte benutzt werden, bekannt ist, wird es einleuchten, von wie grofser Bedeutung ein jedes Mittel seyn mufs, das zur genaueren Bestimmung der Thä-

tigkeit der Lebensfunctionen dienen kann. Will man dagegen einwenden, dafs es nur wenig nützen kann, die Anzahl dieser unsichern Kennzeichen zu vergröfsern, so möchte ich doch darauf aufmerksam machen, dafs unter den unsichern Kennzeichen gewifs die, welche sich auf bestimmte Zahlen zurückführen lassen, einen weit gröfseren Werth haben, als die, welche nur auf ein Ungefähr gegründet sind. Welche Wichtigkeit hat man nicht der Kenntnifs des Urins und der Excremente zugeschrieben, und wie oberflächlich sind doch die Untersuchungen, die gewöhnlich mit diesen angestellt werden, und wie durchaus unbestimmt sind die Schlüsse, die man aus dieser so leicht veränderlichen Stoffe Aussehen u. s. w. ziehen kann. Dafs die erwähnten Untersuchungen mit grofsen Schwierigkeiten verbunden seyn werden, läfst sich nicht läugnen, doch sind sie schwerlich gröfser, als dafs sie nicht zu überwinden wären. Würden zuerst in den Hospitälern Versuche angestellt, und gäben diese dann ein günstiges Resultat, so würde wohl nicht bezweifelt werden können, dafs auch Leute, aufserhalb des Hospitales, sich untersuchen lassen würden, wenn sie dadurch vielleicht zu ihrer Heilung beitragen könnten.

Um übrigens solche Versuche mit Erfolg anstellen zu können, mufs man nothwendig Arzt seyn; der Chemiker kann nur die Construction der nöthigen Apparate angeben und bei deren Benutzung behülflich seyn; über den Werth der erhaltenen Resultate darf er natürlich kein bestimmtes Urtheil fällen, und ich überlasse es defshalb kenntnifsreicheren Männern, diese Gedanken zu benutzen oder zu verwerfen.

Fassen wir nun in Kürze die Resultate zusammen, die sich aus Prout's und meinen Versuchen über die Respiration ergeben, erhalten wir Folgendes:

1) Der Mensch athmet eine verschiedene Menge Kohlenstoffs zu den verschiedenen Tageszeiten aus.

2) Diese Verschiedenheit hat einen doppelten Grund; theils

liegt sie nämlich in der verschiedenen Fähigkeit der Respirationsorgane zu verschiedenen Tageszeiten einen Theil der eingeathmeten Luft in Kohlensäure zu verwandeln; theils in der ungleichförmigen Bewegung des Bluts, die grofsentheils von der Verdauung bedingt wird. Diese beiden Ursachen können einander unterstützen oder schwächen, und dadurch bewirken, dafs der Mensch zu verschiedenen Zeiten sehr verschiedene Quantitäten Kohlenstoff ausathmet.

3) Unter übrigens gleichen Umständen athmet der Mensch mehr Kohlenstoff aus, wenn er satt, als wenn er hungrig ist; mehr im wachenden, als im schlafenden Zustande.

4) Männliche Personen athmen mehr Kohlenstoff aus, als weibliche gleichen Alters. Kinder athmen in gleichen Zeiten verhältnifsmäfsig mehr Kohlenstoff aus, als Erwachsene.

5) In einzelnen Fällen des Uebelbefindens wird weniger Kohlenstoff ausgeathmet, als im gesunden Zustande.

Erst nachdem ich diese Versuche beendet, erhielt ich Dumas's Essai de statique chimique des êtres organisés, und fand hier, dafs dieser ausgezeichnete Chemiker mit sich selbst Versuche angestellt, um die von einem Menschen in 24 Stunden ausgeathmete Kohlensäure-Menge zu bestimmen.

Er giebt die Weise, wie er experimentirt hat, nicht genau an, berechnet aber nach seinen Versuchen, dafs er durch die Lungen ungefähr 166⅔ Grm. Kohlenstoff in 24 Stunden abgiebt. Diese Menge stimmt sehr gut mit der Kohlenstoffmenge überein, die nach meinen Versuchen ein 19jähriges Mädchen durch den ganzen Körper abgiebt. — Ferner giebt Dumas an, dafs, wenn alle Umstände mit in Rechnung gebracht werden, man, als der Wahrheit am nächsten, für einen erwachsenen Menschen 10 Grm. Kohlenstoff pr. Stunde, oder 240 Grm. für 24 Stunden annehmen darf. Dafs ich durch meine Versuche zu einem ähn-

lichen Resultate gelangt bin, wird man aus Vorstehendem ersehen; denn die von Nr. 3. in 24 Stunden ausgeathmete Kohlenstoff-Menge war 239Grm.,714. — Dumas fügt noch hinzu, dafs er sich gegenwärtig mit einer genaueren Bestimmung dieses Gegenstandes beschäftigt, da er hinsichtlich mehrer der wichtigsten Fragen über die Alimentation und folglich der öffentlichen Oekonomie von Interesse ist. — Mufs ich einerseits also fürchten, dafs eine ausgedehntere Untersuchung dieses Gegenstandes, von einem so ausgezeichneten Manne, der aufser seiner gröfsern Intelligenz und Gelehrsamkeit sich im Besitze grofser Hülfsmittel befindet, die mir im hohen Grade mangeln, den Werth meiner mühsamen Arbeit verringern wird, so hoffe ich doch andrerseits, dafs diese Versuche immer eine nützliche Zulage seyn werden, besonders was die Verhältnisse in Dänemark betrifft. —

Zur Metamorphosenlehre;

von Dr. *H. Hoffmann.*

Bei dem aufserordentlichen Mangel an genauen Angaben in Betreff aller derjenigen Gegenstände, welche die Lehre von der Metamorphose, also die wichtigste der Physiologie, betreffen, scheint es zweckmäfsig, dafs Jeder nach Kräften beitrage, um hier einige feste Punkte zu gewinnnen, von denen aus sowohl neue Versuche, als auch neue Theorien ausgehen können. Wir besitzen einige Beobachtungen über die tägliche Consumtionsmaterie des Menschen, und wenn diese auch nicht sehr übereinstimmend sind, so zeigen sie doch soviel als gewifs, dafs bei einer gröfseren Anzahl von Versuchen ein vollgültiges Mittel bald gefunden werden kann. Da die Consumtion eines Menschen im Zustand gewöhnlichen ruhigen Lebens auf diese Weise einigermafsen aufgehellt ist, so schien es mir von Interesse,

Versuche zu machen, welche die Consumtion im Zustande bedeutend erhöhter Thätigkeit aufklärten. Der praktische Zweck dieser Versuche aber war, einen bestimmten Gedanken an die Stelle der vagen Begriffe: Strapatze, Anstrengung, Uebung etc. zu setzen.

Im Anfang Novembers 1842 unternahm ich eine Fufsreise nach einer 12 Stunden entfernten Stadt. Das Wetter war feucht, kalt, + 4° R., anfangs fiel leichter Schnee; Nachmittags hellte es sich auf. Nach einem dreistündigen Marsche liefs ich mein Totalgewicht nehmen, zu welchem Zwecke die Kleider, soweit sie etwa feucht seyn konnten, abgenommen wurden. Die Summe betrug 124 ℔ 12 Loth. Jetzt begann der eigentliche Versuch. Ohne irgendwo anzuhalten oder einzukehren wurde der übrige Theil des Weges, neun Stunden, zurückgelegt; es war diefs nicht allzu anstrengend, da die Bahn vortrefflich und nur durch unbedeutende Hügel erschwert war. Zudem hatte das frische Wetter einen fühlbar wohlthätigen Einflufs auf das Kraftgefühl. Die Masse der aufgenommenen Nahrung wurde genau gewogen, und zudem so wenig und so einfach gegessen, wie möglich, d. h. nur Waizenbrod. Im Ganzen 18¼ Loth. Getränk wurde während der ganzen Zeit nicht aufgenommen, was bei der Beschaffenheit des Wetters durchaus keine irgend erhebliche Beschwerlichkeit mit sich führte. — Defaecation hatte während der Zeit nicht Statt; eben so wenig war fühlbarer Schweifs eingetreten, was sich aus der Beschaffenheit des Wetters leicht erklärt. Der Nasenschleim wurde sorgfältig im Schnupftuch, dessen trocknes Gewicht bestimmt worden, gesammelt, und diefs am Ende des Experiments abermals gewogen; woraus sich eine Summe von 1 Loth 80 Gran ergab. Der Urin wurde in einem Gefäfs aufgefangen, dessen Gehalt an einem Urin von ähnlicher Concentration später bestimmt wurde; die Zahl der so gefüllten Gefässe wurde notirt. Das Gewicht betrug 1 ℔ 1 Loth 60 Gran. Die erste Wägung hatte um 8 Uhr Morgens Statt gehabt; um

5 Uhr Abends wurde der Versuch beschlossen, und das Gewicht ergab 122 ℔ 26 Loth und 28 Gran. — Aus der Vergleichung dieser Zahlen ergiebt sich das auffallende Resultat, dafs ein unter den obigen Rubriken nicht gehöriger Verlust von 1 ℔ 192 Gran Statt gefunden hatte; und es ist keinem Zweifel unterworfen, dafs derselbe auf Rechnung der gasförmigen Secretion, durch Lunge und Haut, kurz der Perspiration kommt, und zwar unter den obwaltenden Verhältnissen wohl gröfsten Theils auf die Lungensecretion. — Zur leichten Uebersicht kann man diese Zahlen nach dem Vorgange von Treviranus auf 100 Gran Mensch und 100 Minuten berechnen. — Da auf mein Körpergewicht von 115 ℔ in 9 Stunden durch Perspiration verloren giengen 1 ℔ 192 Gran, so ergiebt diefs auf 100 Minuten und 100 Gran eine Summe von 0,10119 Gran.

Bei dieser Gelegenheit untersuchte ich eine andere Frage, welche sich hieran anknüpft. Es fragt sich nämlich, wie weit ein Kraftersatz mitten während des Verbrauchs von Kraft, oder mit andern Worten ein Ausruhen ohne Ruhe Statt finden kann. Sind Ruhe, Sitzen, Liegen in der That so absolut nothwendig zu einem Kraftersatz, wie die gewöhnliche Annahme ist; oder erleidet diese Regel Beschränkungen; und wenn dieses der Fall ist, welches sind die Bedingungen, unter denen eine Ausnahme Statt findet. Der Einflufs der Aufnahme von Speise hat sich auch hier entschieden bewährt. Nach drei Stunden Marschirens wurde alsbald nach der ersten Wägung ein Waizenbrod verzehrt, was auf kurze Zeit den durch das Gehen lebhaft angeregten Hunger stillte. Nachdem aber in Allem 6 Stunden zurückgelegt worden waren, stellte sich solche Kraft- und Muthlosigkeit ein, dafs ich am Fortsetzen des Experiments bedeutend schwankend wurde. Ganz in demselben Zustande wie ich, nur noch viel weniger einer absichtlichen Täuschung unterworfen (deren man überhaupt in solchen Momenten völlig unfähig wird) befand sich mein Begleiter, ein Hund, der je wei-

ter der hungrige Marsch ging an Munterkeit sehr merkbar verlor. — Nichts konnte auffallender seyn, als der Effect, welchen einige Loth jetzt genossenen Waizenbrodes auf Mann und Hund hervorbrachten.

Ich fühlte mich nach weniger als einer Viertelstunde schon wesentlich andern Gemüthes, und zweifelte keinen Augenblick mehr am Gelingen der Unternehmung. Den Hund aber überkam eine solche Heiterkeit und Kräftigkeit, dafs es den Anschein hatte, als hätte er eben erst die Reise angetreten.

Ganz und gar dieselbe Erfahrung wiederholte sich gegen das Ende der Reise, nur dafs der Hund sich weit mehr erholte, als ich; denn er war zuletzt eben so munter, als zu Anfang der Reise; was für mich nicht völlig gelten kann.

Es war mir interessant, die Art des Entstehens der localen Müdigkeit zu beobachten, nachdem ich mir über die allgemeine Müdigkeit auf die genannte Weise Aufschlufs verschafft hatte. Ich richtete defshalb den Gang so ein, dafs er die Möglichkeit des längsten Gehens in sich schlofs. Vielfache Erfahrung hat mich in dieser Beziehung vollständig zur Bestätigung der Angaben der Gebrüder Weber über die Pendelschwingungen geführt. — Eine Müdigkeit in der fascia lata und überhaupt dem Oberschenkel, bei Anfängern im Gehen das erste und drückendste Symptom, blieb auf diese Weise von Anfang bis zu Ende völlig aus. Das erste war eine Art allgemeiner Steifigkeit, herbeigeführt durch die fortdauernde Einförmigkeit der Bewegung, welche bewirkte, dafs Seitenbewegungen u. dgl. sehr schwierig und mit Ermüdung verbunden waren. Gegen 1 Uhr stellte sich an den Femoralinsertionen der Gastrocnemii beider Beine ein ziehendes Gefühl ein, welches sich allmählich vermehrte und ziemlich unangenehm war; indefs zuletzt nicht weiter gesteigert wurde. Dann nahm auch der Popliteus, besonders links, Theil an der Spannung. Nach 10 Stunden Marsch wurde ein span-

-nendes, beim Bücken selbst schmerzendes Gefühl zu beiden Seiten der Wirbelsäule an den Ilialinsertionen der Sacrolumbales sehr hinderlich; offenbar in Folge der Anstrengung dieser Muskeln bei der Erhaltung des Körpers in der aufrechten, schief vorwärts gebeugten Stellung, welche fortwährend behalten werden mufste. Weitere Gefühle von besonderem Interesse nahm ich nicht wahr; bemerken mufs ich jedoch, dafs gegen Abend ein unleidliches Kältegefühl mich bewältigte, was sicher nicht auf die äussere Temperatur, weil unverändert, noch auch auf die Kleidung, weil dieselbe wie am Morgen, geschoben werden kann. Dabei befand ich mich vollkommen wohl, bis auf den Hunger. Ich schrieb diefs Gefühl eben dem Hunger zu.

Auffallend sind die Veränderungen in Circulation und Respiration, welche ich im Verlaufe des Gehens unter sonst gleichen Umständen beobachtete. Während ich in der Minute um 11 Uhr gewöhnlich 13 Athemzüge mache, fand ich hier um halb 11 Uhr 19; um halb 2 Uhr 23; gegen 5 Uhr 22. Der Puls, welcher bei mir normaliter 80 Schläge macht, zählte um halb 11 Uhr 105; um halb 2 Uhr 119; gegen 5 Uhr sogar 122! Ehe die Zählung Statt fand, wurde stets 3 Minuten lang still gestanden; sodann die Zählung 4—6 Minuten fortgesetzt, und durch Division die obige Zahl erhalten. — Trotz diesem heftigen Fieber empfand ich, wie bemerkt, nichts weniger als Hitze. — Ich bemerke ausdrücklich, dafs kein Bergaufsteigen den Grund dieser Pulserhöhung etc. abgiebt. — Abends 11 Uhr, nach Tisch, fand ich 88 Schläge und 17 Athemzüge. — Der Urin, welcher am Abend bald nach dem Versuch entleert und aufbewahrt wurde, setzte eine sehr bedeutende Masse harnsauren Ammoniaks ab, was hier normaliter kaum, oder gar nicht, der Fall ist. Soll ich diefs einer vorher genossenen Quantität Wein zuschreiben, oder dem Gehen? Es scheint nach dem nun Mitzutheilenden, dafs Ersteres das Richtigere ist.

Zur weiteren Sicherheit habe ich mit meinem Freund Hrn.

Sullivan diesen Versuch wiederholt. Temperatur und Witterung waren fast ganz wie im erwähnten Falle, doch war es trockner in der Luft. Der Versuch fand Anfang Decembers Statt, der Marsch betrug 10 Stunden, zwischen welchen ferner eine einstündige Ruhe Statt hatte. —

Mein Gewicht zu Anfang betrug Morgens um 8 Uhr 121 ℔ 25 Loth. An Speise und Trank (ein Schoppen leichter französischer Rothwein) wurden 1 ℔ 2 Loth aufgenommen. Verlust durch Urin betrug die Summe von 1 ℔ 7 Loth 116 Gran; die Art des Bestimmens war wie im ersten Fall, doch wurde dieser Urin, nämlich der zuletzt am Abend entleerte, direct gewogen, und das gefundene Gewicht als Durchschnittssumme berechnet. Der Nasenschleim konnte mit allen Gründen dem beim ersten Versuch gleich geschätzt werden, 1 Loth 80 Gran. Defaecation fand nicht Statt. Da nun das Gewicht um 8 Uhr Abends, am Schlusse des Versuchs, = 120 ℔ 21 Loth gefunden wurde, so ergiebt sich ein weiterer Verlust von 29 Loth 44 Gran, welchen wir für die Perspiration in Anspruch nehmen. — Der Athem zeigte um 11 Uhr 16 Züge, um 8 Uhr Abends über 14; der Puls machte um 2 Uhr 85 Schläge, um 8 Uhr 95. Vor diesen Zählungen fanden längere Pausen Statt, als im ersten Versuch, was sich auch in diesen Zahlen, besonders in denen vom Abend, deutlich zu erkennen giebt. — Wenn nun 115 ℔ Mensch in 11 Stunden beim Gehen 29 Loth 44 Gran perspiriren, so beträgt diefs auf 100 Gran Mensch 0,49880 Gran; oder auf 100 Minuten 0,075584 Gran.

Mein Begleiter wog zu Anfang des Versuchs 140 ℔ 12 Loth 120 Gran. Die Nahrung (wie oben) betrug 1 ℔ 2 Loth; die Urinmenge wurde wie im vorhergehenden Fall bestimmt und ergab 2 ℔ 2 Loth 54 Gran; die Secretio nasalis wurde mit allen Gründen der Richtigkeit auf 1 Loth 80 Gran geschätzt. Defaecation fand nicht Statt. Da nun die Wägung Abends 8 Uhr ein Gewicht ergab von 137 ℔ 24 Loth 180 Gran, so ergiebt sich

ein Rest von 1 ℔ 12 Loth 136 Gran, welcher auf Rechnung der Perspiration kommt.

Der Puls zeigte, während er hier normaliter nur 64 Schläge zu machen pflegte, um 2 Uhr 70 Schläge; um 8 Uhr, nach einiger Ruhe, ebenfalls 70 Schläge. Das Athmen, Morgens, gewöhnlich = 13½, gab um 11 Uhr 16 Züge, um 8 Uhr Abends 19. — Hier kommen auf die 134 ℔ Mensch, welche Hr. S. wog, in 100 Minuten auf 100 Gran berechnet 0,1575 Gran Perspiration.

Der Urin war wie in allen genannten Fällen sehr gesättigt, lebhaft citrongelb, und gab nach 24stündigem Stehen kein Depositum, enthielt also nicht merklich harnsaures Ammoniak.

Um einen Mafsstab zur Vergleichung zu haben, machte ich einige Zeit darauf an mir folgende Beobachtung über die Consumtion im Zustand der Ruhe. An einem Tage, wo äussere Temperatur und Feuchtigkeit sich wie oben verhielten, hielt ich mich fortwährend im Zimmer auf, bei 13° R.; nur zum Zweck der Wägung wurde einige Hundert Schritte weit gegangen. Der Tag wurde halb im Stehen, halb im Sitzen, mit geistiger Arbeit zugebracht. Die erste Wägung fand um halb 9 Uhr Statt und ergab 123 ℔ 16 Loth. An Nahrung und Getränk wurde nichts aufgenommen. Verlust fand an Urin Statt 1 ℔ 20 Gran. Die zweite Wägung, um 4 Uhr, ergab 122 ℔ 7 Loth. Es kommt hier also auf die Perspiration (da Defaecation nicht Statt fand, und die Secretio nasalis gleich 0 gerechnet werden konnte) ein Gewicht von nur 8 Loth 120 Gran; auch war hier der Urin viel leichter, als in den früher angeführten Fällen.

Das Athmen betrug hier um 11 Uhr 13 Züge, um halb 5 Uhr 14; der Puls um 11 Uhr 80 Schläge, um halb 5 Uhr 80. — Berechnen wir diefs wie oben, so erhalten wir für die 115 ℔ in 100 Minuten 0,14529 Gran; für 100 Gran aber in demselben Zeitraume 0,030272 Gran Perspiration. — Also überhaupt:

H.	D.*)	H.	S.
100 Gran ruhender Mensch produciren in 100 Minuten an Perspiration.		Gehender Mensch.	Gehender Mensch.
0,090272 Gr.	0,1196 Gr.	0,10149 Gr.	0,1575 Gr.

L. & S.**)	
I.	II.
0,1581 Gr.	0,075584 Gr.

Ich habe den Urin, welcher zu Ende des zweiten Versuchs gelassen worden, ohne dafs einige Stunden zuvor Speise oder Getränk aufgenommen wurde, analysirt.

Zusammensetzung: In 1000 Theile Urin kamen feste Bestandtheile — 22,779, Wasser 977,221.

Auf 1000 Theile der festen Substanzen kamen

Asche 539,806

Schwefelsäure . . . . . 80,581.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde die Asche in Wasser, welches mit etwas Salpetersäure versetzt war, aufgelöst und hernach die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum niedergeschlagen. Der schwefelsaure Baryt wurde geglüht und die Säure daraus berechnet. — Dieser Urin bildete für sich kein Sediment.

Farbloser Phosphor.

Um den gewöhnlichen gelben oder rothen undurchsichtigen Phosphor farblos und durchsichtig wie Glas zu machen, braucht

*) Nach Dalton, welcher im März die Perspiration zu 37 Unzen annimmt, berechnet. Totalgewicht = 140 Pfund angenommen.

**) Nach Lavoisier u. Séguin, welche die Perspiration zu 51 Unzen pro die angeben. Totalgewicht bei dieser Berechnung ebenfalls = 140 Pfund angenommen.

man ihn nur in einer concentrirten und mit Schwefelsäure versetzten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali zu schmelzen. Um die Berührung zu befördern, verschliefst man das Gefäfs und schüttelt es heftig, bis sich der Phosphor in feine Kügelchen vertheilt hat, die sich in der Ruhe bald wieder vereinigen. Gewöhnlich bleibt er dann bekanntlich auch nach dem Erkalten flüssig; aber sobald man ihn mit irgend einem Körper berührt, erstarrt er.

W.

Vorläufige Notizen über Kyanol und Pseuderythrin.

Das *Kyanol* ist, der Untersuchung von *Dr.* W. Hofmann zufolge, seiner Zusammensetzung, seinem physikalischen und chemischen Verhalten nach, identisch mit Anilin.

Das *Pseuderythrin* ist, wie *Dr.* E. Schunk entdeckt hat, eine Verbindung von Lecanorin mit Aethyloxyd.

Die analytischen Details über diese Untersuchungen folgen in einem der nächsten Hefte.

Programm der Akademie der Wissenschaften des Instituts zu Bologna.

Zur Bewerbung um den Aldinischen Preis über Rettungsapparate in Feuersnoth für's Jahr 1843.

Die Akademie der Wissenscuaften eröffnete im letztverflossenen Jahre zum ersten Male die Bewerbung um die Aldinischen Preise, indem sie als Gegenstand eine Aufgabe aus dem Galvanismus wählte, als einem der beiden Zweige der Physik, welche der verdienstvolle Gründer gedachter Preise durch Errich-

tung derselben zu beleben strebte. Gegenwärtige muſs sie dem Willen des Stifters gemäſs, als Preisaufgabe für das nächste Jahr, den andern von ihm vorgeschriebenen Gegenstand, nämlich die Schutz- und Rettungsapparate bei Feuersnoth in Aussicht nehmen.

Die Akademie macht deſswegen allen Italienern und Ausländern, welche sich mit diesem Zweige der angewandten Physik beschäftigen, öffentlick bekannt, daſs sie den Preis einer goldenen Medaille im Werthe von *hundert römischen Scudi* für den Verfasser einer Schrift bestimmt, welche ihrem Urtheile gemäſs folgender Aufgabe vollkommen Genüge leistet:

„Geschichte und beurtheilende Untersuchung al-
„ler bis jetzt vorgeschlagener, physikalischer,
„chemischer u. mechanischer Mittel zum Schutze
„und zur Rettung von Personen, Mobilien u. Ge-
„bäuden bei Bränden."

Diese Mittel müssen hinsichtlich der Vortheile und Nachtheile, welche sich bei ihrer praktischen Anwendung ergeben, unter einander verglichen werden, um auf diese Weise zum Nachdenken und zur Anstellung neuer Versuche über die letzten einfachsten und erfolgreichsten Vervollkommungen derselben hinzuwirken und zur Entdeckung noch geeigneterer Vorrichtungen beizutragen, durch welche ein so nützlicher Theil der technischen Physik gefördert werden könne.

Die Abhandlungen müssen innerhalb des Monats November 1843 *franco* in Bologna eintreffen, unter der Addresse:

Al Segretario dell' Academia delle Scienze dell' Istituto di Bologna.

Genannter Termin muſs strenge eingehalten werden, weil die Akademie Abhandlungen, die ihr nach Verlauf des letzten Tags gedachten Monats zukommen, zur Preisbewerbung nicht mehr zulassen

kann. Sie dürfen lateinisch, französisch und italienisch abgefafst seyn. Jeder, der Lust hat sich um diesen Preis zu bewerben, mufs seine Abhandlung mit irgend einer Aufschrift versehen und eine versiegelte Couverte beilegen, die den Namen und den Wohnort des Verfassers enthält, und dieselbe Aufschrift trägt. Der Name des Verfassers darf auf keine Weise durch irgend einen Ausdruck in der Abhandlung selbst kenntlich werden, bei Vermeidung des Ausschlusses von der Mitbewerbung. Nur die Couverte, welche die des Preises würdig erachtete Schrift begleitet, wird eröffnet, worauf unmittelbar der Name des Gekrönten veröffentlicht wird. Endlich wird die Abhandlung, welche den Preis gewinnt, unverzüglich in den Verhandlungen der Akademie erscheinen. Der Verfasser übernimmt defshalb die Verpflichtung, für den Fall, dafs seine Abhandlung nicht lateinisch geschrieben ist, eine Uebersetzung derselben in diese Sprache, als der für die Verhandlungen einzige gestatten, der Akademie zu verschaffen. Dagegen hat derselbe Ansprüche auf 30 Abdrücke mit besonderem Titel.

Bologna am 15ten November 1842.

Prof. *Silvestro Gherardi*, Präsident.
Cav. Prof. *Gio. B. Magistrini*, Secretär.

Ausgegeben am 6ten Februar 1843.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XLV. Bandes drittes Heft.

Beiträge zur Kenntnifs des Käsestoffs;

von *Friedrich Rochleder*, Dr. med.

Obgleich der Käsestoff der Gegenstand der Untersuchung mehrerer der ausgezeichnetsten Chemiker war, sind doch unsere Kenntnisse über diesen Körper weit entfernt, vollkommen genannt werden zu können. — Es finden sich in den Angaben der Chemiker, die sich mit der Erforschung dieses Körpers beschäftigt haben, zahlreiche Widersprüche, zu deren Lösung der Schlüssel durch fortgesetzte Untersuchung aufgefunden werden mufs.

Die gröfste Verschiedenheit der Angaben über die Eigenschaften des Casein's finden sich in Bezug auf seine Löslichkeit und das Verhalten der Lösung zu den Säuren.

Man findet angegeben, dafs das Casein in bedeutender Menge in Wasser löslich sey, ebenso, dafs das Casein sich zu den Säuren beinahe ebenso wie das Albumin verhalte; d. h. dafs es mit einer geringen Menge Säure eine in Wasser lösliche, mit mehr Säure, eine in Wasser unlösliche Verbindung eingehe *).

Die Lösungen des Casein's in Wasser sollen durch den geringsten Zusatz einer Säure gefällt werden **); nach Simon

*) Berzelius Lehrbuch der Chemie Bd. 9. S. 678.

**) Ebendaselbst.

reicht ein halber Tropfen Essigsäure hin, eine sichtbare Trübung hervorzubringen *).

Es ist schlechterdings unmöglich zu begreifen, wie das in verdünnten Säuren lösliche Casein, aus seiner Lösung in Wasser durch verdünnte Säuren gefällt werden kann, um so weniger, da, wie ich mich überzeugt habe, das Casein in Berührung mit verdünnten Säuren von diesen in gröfserer Menge gelöst wird, als von Wasser.

Herr Professor Liebig hat ferner die Beobachtung gemacht, dafs eine Fällung des Caseins aus den Lösungen desselben in verdünnten Säuren eintrete, wenn diese durch Zusatz einer Lösung von kohlensaurem Alkali gesättigt werden.

Aus diesem Versuche geht hervor, dafs das reine Casein in Wasser entweder unlöslich oder doch sehr schwer löslich seyn und dafs seine Löslichkeit durch die Gegenwart anderer Substanzen bedingt seyn müsse.

Diese Voraussetzung wird durch die im Folgenden zusammengestellten Beobachtungen noch wahrscheinlicher gemacht.

Vogel hat die Bemerkung gemacht, dafs das nach der Vorschrift von Berzelius bereitete lösliche Casein eine bedeutende Menge Asche nach dem Verbrennen zurücklasse, und dafs sich in dieser Kalk oder Baryt nachweisen lasse, je nachdem man sich des kohlensauren Kalkes oder Barytes bedient hatte, um die Säure, welche man durch Waschen nicht entfernen konnte, und welche dem Casein nach seiner Fällung aus der Milch durch eine Säure anhängt, zu entfernen. — Simon hat diese von Vogel gemachte Bemerkung bestätigt gefunden.

Scherer endlich hat den Antheil, den die feuerbeständigen, das Casein begleitenden Substanzen, auf die Löslichkeit desselben ausüben, hervorgehoben. Er hat gezeigt, dafs das Casein mit Alkohol gekocht, sich zum Theil darin auflöst; dafs zur Auflösung alle das Casein begleitenden Alkalien verbraucht

*) Simon, Handb. der angewandten medicin. Chemie. Bd. I. S. 68.

werden, und dafs der hierauf in Alkohol unlösliche Rest diese Unlöslichkeit blos in Folge des Mangels von Alkali besitze. Die Versuche von Scherer machten die Existenz eines in reinem Zustande löslichen Caseins im höchsten Grade zweifelhaft.

Mulder, dem wir die ersten Kenntnisse über die Zusammensetzung des Käsestoffes verdanken, hat gezeigt, dafs das Coagulum, welches man erhält, wenn Milch mit verdünnter Schwefelsäure gelinde erwärmt wird, nicht reiner Käsestoff sey, sondern eine Verbindung desselben mit Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Mulder hat ferner gefunden, dafs man eine Verbindung des Käsestoffes mit Phosphorsäure erhalte, wenn man sich zum Gerinnen der Milch der Essigsäure bedient, in Folge einer Zersetzung, die von dieser Säure auf den phosphorsauren Kalk ausgeübt wird.

Aus dem Verfahren, welches Mulder angewendet hatte, um diese Verbindungen des Käsestoffes mit Säuren rein darzustellen, geht hervor, dafs sie in Wasser und Alkohol unlöslich waren.

Diefs steht mit der Angabe von Berzelius im Widerspruche, dafs das Casein, ähnlich dem Albumin, mit wenig Säure eine in Wasser lösliche, mit mehr Säure eine in Wasser unlösliche Verbindung gebe, welche beim Waschen mit Wasser an dieses die überschüssige Säure abgebe, und hierauf in Wasser löslich würde.

Wenn diefs der Fall wäre, so hätten sich die von Mulder erhaltenen Verbindungen des Käsestoffes mit Säuren entweder gleich in Wasser lösen müssen; mit andern Worten, die Milch nicht coaguliren, oder das Coagulum hätte sich beim Waschen mit Wasser unter Verlust des Ueberschusses an Säure lösen müssen.

Es kommt also entweder den Verbindungen des Käsestoffes mit Säuren das von Berzelius angegebene Verhalten nicht zu, oder die von Mulder erhaltenen Niederschläge waren keine

Verbindungen des Casein's mit Säuren, sondern diese waren blos mechanisch beigemengt und hartnäckig zurückgehalten.

Fromherz und Gugert geben an, dafs die in Wasser unlöslichen Verbindungen des Casein's mit Säuren von Alkohol ziemlich leicht aufgelöst würden. Mulder dagegen hat die von ihm dargestellten in Wasser unlöslichen Verbindungen des Caseins mit Säuren, um sie von Fett zu befreien, mit Alkohol zu wiederholten Malen ausgekocht. Diese Reinigungsmethode hätte nicht stattfinden können, wenn die in Wasser unlöslichen Verbindungen des Caseins mit Säuren in Alkohol löslich gewesen wären.

Um in diesen Beziehungen Gewifsheit zu erlangen, habe ich, ausgehend von dem oben angeführten Versuch des Herrn Prof. Liebig, auf seine Veranlassung die im Folgenden beschriebenen Versuche in seinem Laboratorio angestellt.

Um reines Casein darzustellen, wurde frische Milch mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und erwärmt, wobei der sich abscheidende Käse sich in eine zusammenhängende Masse sammelt, welche durch Kneten mit öfters erneuertem reinen Wasser von dem gröfsten Theile der eingeschlossenen Molken getrennt, und hierauf mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron so lange in der Kälte behandelt wurde, bis sich alles Casein zu einer trüben, syrupartigen Flüssigkeit gelöst hatte.

Diese Lösung, die etwas kohlensaures Natron im Ueberschufs enthielt, wurde bei einer Temperatur von 20° so lange stehen gelassen, bis sich die Butter in einer obenaufschwimmenden Schicht getrennt hatte.

Es ist vortheilhaft, sich hierzu sehr flacher Gefäfse zu bedienen, weil die Abscheidung um so schneller vor sich geht, je kürzer der Weg ist, den die Buttertheile zurückzulegen haben.

Die gröfste Menge Butter läfst sich durch Abschöpfen entfernen, und hierauf vermittelst eines Hebers die unter der Butterschichte befindliche Flüssigkeit von der ersteren trennen.

Aus der so erhaltenen Lösung des Caseins in kohlensaurem

Natron wurde es wieder durch verdünnte Schwefelsäure herausgefällt, und durch Kneten mit öfters erneuertem Wasser von dem gröfsten Theile anhängender Säure und schwefelsauren Natrons gereinigt. —

Das Lösen des Caseins in kohlensaurem Natron und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure wurde drei Mal wiederholt, und hierdurch die Abscheidung der Butter und anorganischen Bestandtheile bezweckt.

Das Filtriren der Lösung des Caseins in kohlensaurem Natron wurde absichtlich vermieden, da eine concentrirte Lösung sehr langsam durch's Filter geht, das Casein in seiner Lösung in Alkalien leicht sich verändert und eine sehr verdünnte Lösung beim Sättigen mit einer Säure das Casein nicht als eine zusammenhängende Masse, sondern als fein vertheilte Flocken fallen läfst, die sich nicht mit reinen Händen aus der Flüssigkeit nehmen, sondern von dieser nur durch Filtration trennen lassen, wobei eine Verunreinigung durch die Fasern des Filtrirpapiers nur schwer zu vermeiden ist.

Das so erhaltene Casein enthält noch Schwefelsäure, die, wenn man es mit Wasser in Berührung bringt, einen Theil davon löslich macht, und zwar bedeutend mehr, wenn das Wasser eine höhere Temperatur besitzt.

Diese Lösung bekömmt beim Verdampfen eine durchsichtige Haut auf der Oberfläche, die sich nach dem Wegnehmen wieder erneuert.

Versetzt man diese Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, so fällt das durch die Schwefelsäure in Lösung gehaltene Casein in weifsen voluminösen Flocken nieder, die sich im geringsten Ueberschufse des Fällungsmittels wieder lösen.

Nachdem durch Waschen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ein bedeutender Theil von der anhängenden Säure entfernt ist, übergiefst man das Casein, in einer Schale, mit dem

60 bis 70fachen seines Gewichtes reinem Wasser und erhitzt es bis zum Kochen. — Hierauf überläfst man es der Ruhe. Nachdem es sich abgesetzt hat, zieht man die überstehende Flüssigkeit ab, und wiederholt das Verfahren mit einer neuen Menge reinen Wassers.

Man erleidet hierbei keinen Verlust an Substanz, indem man alles in den Waschwässern enthaltene Casein aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure durch Zusatz von etwas kohlensaurem Natron ausfällen und durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether rein darstellen kann.

Nach 15 bis 20maliger Behandlung des Caseins mit Wasser, auf die eben angeführte Art, hat das Casein den Gehalt an Säure verloren, und zugleich die Fähigkeit sich im Wasser aufzulösen, welches jetzt nur mehr ganz unbedeutende Mengen aufzunehmen im Stande ist.

Um die letzten Antheile von Fett, die in dem Casein noch enthalten seyn konnten, zugleich mit dem, das Casein im aufgequollenen Zustande erhaltendem Wasser zu entfernen, wurde das Casein mit absolutem Alkohol und hierauf mit wasserfreiem Aether so lange gekocht, als diese Flüssigkeiten beim Verdampfen einen Rückstand hinterliefsen.

Um sich von der Abwesenheit der Schwefelsäure in dem auf diese Art dargestellten Casein zu überzeugen, wurde es in kohlensaurem Kali gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem verschlossenen Gefäfse so lange erhitzt, bis das Casein ganz zerstört war, der Rückstand mit Wasser übergossen, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, und nach Entweichen der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffes mit einer Lösung von Chlorbaryum versetzt, wobei kein schwefelsaurer Baryt gebildet wurde.

Ein zweiter Versuch um sich von der Abwesenheit der Schwefelsäure zu überzeugen war folgender: Casein von derselben Bereitung wurde in kohlensaurem Natron gelöst und ge-

kocht, die Lösung mit Salzsäure zersetzt und filtrirt. Der filtrirten Lösung wurde Chlorbaryum zugesetzt, ohne dafs sich schwefelsaurer Baryt bildete.

Da durch diese Versuche die Abwesenheit der Schwefelsäure in dem durch diese Säure aus der Lösung des Caseins in kohlensaurem Natron dargestellten reinen Casein erwiesen war, liefs sich erwarten, dafs auch von andern Säuren nichts werde zurückgehalten werden, wenn man sich dieser zur Fällung des Caseins aus seiner Lösung in Alkalien bedienen würde.

Um diefs durch Versuche nachzuweisen, wurde auf die oben angegebene Art dargestelltes Casein in kohlensaurem Natron gelöst, durch Essigsäure aus dieser Lösung gefällt, und das gefällte Casein ganz so behandelt, wie es oben von dem mit Schwefelsäure gefällten angegeben worden ist.

Das so erhaltene Casein hatte, mit Alkohol und Aether behandelt, ganz dieselben Eigenschaften, wie das mit Schwefelsäure gefällte; es gab, mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, keinen Geruch nach Essigsäure. Ferner liefs sich keine Essigsäure in dem Wasser nachweisen, welches sich beim Erwärmen des Casein's mit verdünnter Schwefelsäure an einem kaltgehaltenen Glase abgesetzt hatte, das über die erwärmte Flüssigkeit gedeckt war.

Mulder hat bereits angegeben, dafs in dem durch Essigsäure in der Milch erzeugten Niederschlage keine Essigsäure enthalten sey. — Da nun das durch Schwefelsäure und Essigsäure aus der Lösung in kohlensaurem Natron gefällte Casein nichts von diesen Säuren enthält, so ergiebt sich daraus, dafs das Casein durch Säuren aus seinen Verbindungen mit Alkalien nicht in Verbindung mit den zur Zersetzung angewandten Säuren, sondern als reines säurefreies Casein gefällt werde, welches als solches, wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, niederfällt, sobald die Säuren sich mit Körpern verbunden haben, die seine Löslichkeit bewirkt hatten.

In diesem Falle muſs das Casein, durch was immer für eine Säure gefällt, dieselbe Zusammensetzung zeigen. Das durch Schwefelsäure gefällte darf keinen geringeren Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt zeigen, als das mit Essigsäure gefällte.

Die mit dem auf verschiedene Weise dargestellten Casein angestellten Analysen haben diese Voraussetzung bestätigt.

I. 0,3265 Casein, welches durch Schwefelsäure gefällt, und auf die oben beschriebene Art gereinigt war, gaben 0,6445 Kohlensäure und 0,2090 Wasser.

II. 0,333 Casein, welches vermittelst einer Lösung von kohlensaurem Natron aus seiner Lösung von verdünnter Schwefelsäure gefällt war, gaben 0,6530 Kohlensäure und 0,212 Wasser.

III. 0,615 Casein, welches vermittelst Essigsäure gefällt war, gaben 1,212 Kohlensäure und 0,3975 Wasser.

Dieſs entspricht in hundert Theilen folgender Zusammensetzung:

		I.		II.		III.
Kohlenstoff	=	54,27	—	53,93	—	54,19
Wasserstoff	=	7,11	—	7,07	—	7,17.

0,4604 von dem zur Analyse I. angewendeten Casein, welches zur Darstellung der Präparate gedient hatte, deren Analyse unter II. und III. aufgeführt ist, lieſsen beim Verbrennen 0,0015 Asche zurück, das ist 0,3 pCt.

Diese Analysen, welche unter einander vollkommen übereinstimmen, geben einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt, als die Mittelzahlen, welche Dumas aus seinen zahlreichen Analysen abgeleitet hat. Diese Differenz erklärt sich aus der verschiedenen Art zu trocknen, welche von Dumas und mir angewandt wurde.

Ich habe die Substanz bei 145° im Oelbade getrocknet, während Dumas das zur Analyse verwendete Material bei 140° im luftleeren Raume trocknete.

Um mich zu überzeugen, dafs der Grund der Verschiedenheit kein anderer sey, habe ich Casein von derselben Bereitung wie das zur Analyse I. verwendete durch drei Tage auf 100° erwärmt und dann verbrannt. Es hatte dabei seine weifse Farbe beibehalten, während das im Oelbade getrocknete einen Stich in's Gelbe angenommen hatte.

0,7055 von dem bei 100° getrockneten Casein gaben bei der Verbrennung, die wie die vorhergehenden, mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt wurde, 1,368 Kohlensäure, was auf hundert Theile der Substanz 53,33 Theilen Kohlenstoff entspricht.

Die Differenz rührt daher nur von der verschiedenen Art des Trocknens her.

Das auf eine der vorher beschriebenen Arten dargestellte Casein hat eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser. Nachdem Casein mit Wasser von einer dem Kochen nahen Temperatur durch drei Stunden in Berührung gewesen, und hierauf eine halbe Stunde gekocht wurde, liefsen 18,989 von der erkalteten und filtrirten Lösung nur 0,0045 Casein nach dem Verdunsten im Wasserbade und Trocknen bei 140° zurück, was 0,237 Theilen Casein auf 100 Theile Wasser entspricht.

Das Casein, sowohl das aus seiner Lösung in Alkalien durch Säure niedergeschlagene, als das aus seiner Lösung in Säuren durch kohlensaures Natron gefällte, hat die Eigenschaft, blaues Lackmuspapier zu röthen, und behält diese Eigenschaft selbst nach dem Trocknen bei 145° bei, ohne dem Wasser, womit man es kocht, diese Eigenschaft mitzutheilen.

Diese Reaction stimmt sehr wohl mit der Eigenschaft des Caseins überein, mit den Lösungen der kohlensauren Alkalien neutrale Flüssigkeiten zu bilden, sowie mit der Eigenschaft, die alkalische Reaction des phosphorsauren Natron's aufzuheben, welches, im Wasser gelöst, eine nicht unbedeutende Menge von Casein aufnimmt, und damit eine schleimige, schäumende Flüssigkeit bildet, die durch Filtriren nicht vollkommen klar erhalten

werden kann, und nach dem Verdampfen im Wasserbade, die Verbindung von Casein und phosphorsaurem Natron in Form einer glasartigen Haut zurückläfst, die sich von den Wänden des Gefäfses von selbst lostrennt. 20,5327 einer Lösung von Casein in phosphorsaurem Natron, welches mit sehr viel Wasser verdünnt und bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage mit einem grofsen Ueberschusse von Casein in Berührung gestanden war, liefsen nach dem Verdampfen im Wasserbade und Trocknen bei 100° einen Rückstand von 0,1098 zurück, was auf 100 Theile Wasser 0,5349 Theilen der Verbindung von Casein mit phosphorsaurem Natron entspricht.

Ungeachtet der sauren Reaction treibt das Casein, mit doppelt kohlensaurem Kali zusammengebracht, aus diesem die Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht aus.

Das Casein löst sich mit Leichtigkeit und in beträchtlicher Menge in kohlensauren und ätzenden Alkalien, und wird durch alle Säuren mit Ausnahme der Kohlensäure aus diesen Lösungen gefällt.

Der Niederschlag ist in einem grofsen Ueberschufs von Säure wieder löslich. Die Lösungen des Casein's in verdünnten Säuren sind trübe, durch Filtriren nicht ganz klar zu erhalten, schäumen beim Schütteln, wie Seifenlösungen und überziehn sich beim Abdampfen mit einer durchsichtigen Haut, die sich, weggenommen, wieder erneuert.

Setzt man zu einer Lösung von Casein in einer Säure eine Barytsalzlösung, so wird durch eine unlösliche Verbindung des Casein's mit Baryt eine Trübung hervorgebracht, selbst wenn die Menge des Casein's sehr gering ist.

Aus den im Vorhergehenden angeführten Versuchen geht hervor, dafs das reine Casein eine im Wasser beinahe ganz unlösliche Substanz ist, dafs das sogenannte lösliche Casein eine Verbindung von Casein mit Kali, Natron oder Kalk ist, dafs das Coaguliren des löslichen Caseins durch Säuren in nichts Anderem besteht, als in der Verbindung der Säure mit dem Kali,

oder Natron oder Kalk der Caseinverbindung, worauf das aus der Lösung ausgeschiedene Casein als eine in Wasser unlösliche Substanz nicht länger gelöst bleiben kann, sondern niederfällt (coagulirt wird.)

Aus diesen Versuchen ergiebt sich ferner der Grund, warum den Lösungen von Pottasche eine wieder das Gerinnen schützende Kraft zukommt, wenn sie in ganz geringer Menge der Milch zugesetzt werden, so wie die Erklärung, warum die geringfügigsten Ursachen, besonders in den warmen Sommermonaten, hinreichen, eine Gerinnung der Milch hervorzubringen, indem nur eine gegen die Masse der Milch verschwindend kleine Menge von Milchsäure gebildet zu werden braucht, um die ganz geringe Menge Natron zu sättigen, die dazu hinreicht, eine ungemein grofse Menge Casein aufgelöst zu erhalten.

Ueber die Salze und die Analyse der Kuhmilch;

von *Julius Haidlen.*

Wir sehen in der Milch der Thiere alle Bedingungen für die Ernährung und fortschreitende Entwicklung des thierischen Organismus vereinigt und die Untersuchungen der neueren Zeit haben uns über die Natur und die physiologischen Funktionen ihrer organischen Bestandtheile die interessantesten Aufschlüsse gegeben. Neben diesen verdienen aber auch die Salze der Milch, in welchen dem Säugling geraume Zeit hindurch ausschliefslich das anorganische Material zur Knochen-, Blutbildung u. s. w. zugeführt wird, unsere Beachtung.

Die Salze der Frauenmilch sind von Pfaff und Schwartz und von Meggenhofen untersucht worden. Erstere fanden phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Bittererde, phosphorsaures

Eisenoxyd, phosphorsaures Natron, Chlorkalium und Natron aus milchsaurem Natron. Nach letzterem enthält die Asche der Frauenmilch ⅓ in Wasser lösliche Salze, welche aus Alkalien, in Verbindung mit Chlor, Schwefelsäure und Kohlensäure bestehen; den im Wasser unlöslichen Theil der Asche fand er zusammengesetzt aus phosphorsaurem Kalk, kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Bittererde und Spuren von Eisenoxyd. Berzelius analysirte Kuhmilch, welche zur Abscheidung des Rahms 8 Tage lang bei + 3° gestanden hatte und von diesem durch einen Heber getrennt worden war. Sie enthielt in 100 Theilen aufser Casein und Milchzucker, 0,600 Alkoholextrakt und milchsaure Salze, 0,170 Chlorkalium, 0,025 phosphorsaures Alkali, 0,230 phosphorsauren Kalk, freie Kalkerde in Verbindung mit Casein, Talkerde und Spuren von Eisenoxyd. Nach Pfaff und Schwartz wog die Asche von 1000 Kuhmilch 3,742 und bestand aus 1,805 phosphorsaurem Kalk, 0,170 phosphorsaurer Talkerde, 0,032 phosphorsaurem Eisenoxyd, 0,225 phosphorsaurem Natron, 1,350 Chlorkalium und 0,115 mit Milchsäure verbunden gewesenem Natron.

Diese Analysen zeigen keine ganz befriedigende Uebereinstimmung, ich machte daher, von Herrn Professor Liebig veranlafst, die Salze der Kuhmilch auf's Neue zum Gegenstande einer Untersuchung, welche ich in dem Laboratorium zu Giefsen ausführte.

Die Milch, welche zu meinen im November und December v. J. angestellten Versuchen diente, wurde, der Vergleichung wegen, von mehreren Kühen aus verschiedenen Ställen, deren Nahrung vorzüglich aus Kartoffeln und Heu bestand, und zwar immer Morgens genommen. Sie wurde unmittelbar, nachdem sie aus dem Euter entlassen war, also in ihrem natürlichen Mischungsverhältnifs, zur Analyse verwendet.

Die Reaction der Milch fand ich in 8 Fällen siebenmal gelinde alkalisch, einmal schwach sauer, letzteres bei einer Kuh, die kurz zuvor krank gewesen war.

Ich äscherte zunächst eine Portion Milch ein, um ihre anorganischen Bestandtheile im Allgemeinen kennen zu lernen und fand in der Asche, in Uebereinstimmung mit anderen Analysen, Chlor, Phosphorsäure, Kohlensäure und etwas Schwefelsäure in Verbindung mit Kali, Natron, Kalkerde, Bittererde und Eisenoxyd. In den Molken der mit Essigsäure coagulirten Milch liefsen sich, neben den eben erwähnten Basen, Chlor und Phosphorsäure mit Leichtigkeit nachweisen, Schwefelsäure dagegen konnte ich niemals darin entdecken, man hat sie somit als Oxydationsprodukt des im Casein enthaltenen Schwefels zu betrachten. Was nun die Kohlensäure betrifft, so findet man ihre stets beobachtete Anwesenheit in der Milchasche in den meisten Analysen von einem in der Milch vorausgesetzten milchsauren Salze (milchsaurem Natron) abgeleitet.

Um mich von der Anwesenheit der Milchsäure in normaler Milch direkt zu überzeugen, machte ich folgenden Versuch. Ein Pfd. ganz frischer Milch von schwach alkalischer Reaction wurde mit verdünnter Schwefelsäure coagulirt, so dafs von letzterer ein geringer Ueberschufs vorhanden war, die filtrirte Molke zur Sirupsdicke verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Die saure alkoholische Lösung verdünnte ich nun mit 3 Theilen Wasser und digerirte mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt so lange, bis alle saure Reaction verschwunden war. Die Flüssigkeit wurde jetzt vom Niederschlag abfiltrirt und dieser mit heifsem Wasser vollkommen ausgewaschen. Das Filtrat versetzte ich endlich mit einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd so lange, als ein Niederschlag entstand, concentrirte das Filtrat in sehr gelinder Wärme und setzte es zuletzt neben Schwefelsäure unter eine Glasglocke. Als selbst nach längerer Zeit in der sirupdicken Flüssigkeit keine Krystallisation sich zeigte, übergofs ich sie mit Alkohol, worin sie sich vollkommen auflöste.

Wenn freie oder gebundene Milchsäure in der frischen Milch zugegen war, so mufste sich durch das eben beschriebene Verfahren offenbar milchsaures Zinkoxyd gebildet haben und in dem

zuletzt mit Weingeist behandelten Rückstande sich finden. Da dieser aber keine Spur des in Alkohol unlöslichen Salzes enthielt, so konnte auch in der Milch keine Milchsäure gewesen seyn. Um die Richtigheit dieses Resultates zu controliren, liefs ich 1 Pfund von derselben Milch, die zu obigem Versuche gedient hatte, bei etwa 12° so lange (8 Stunden) stehen, bis sie eine schwach saure Reaction zeigte und unterwarf sie dann derselben Behandlung. Ich erhielt eine, wenn auch geringe, doch nicht zu verkennende, Krystallisation von milchsaurem Zinkoxyd. Aus diesen und einigen weiteren mit demselben Resultat angestellten Versuchen geht hervor, dafs die normale Milch keine Milchsäure enthält, dafs aber die Bildung dieser letzteren unmittelbar nachdem sie aus dem Euter entlassen ist, und in manchen Fällen schon in diesem selber beginnt und alsdann die saure Reaction der Milch verursacht.

Um nun das Verhältnifs der Phosphorsäure zu den Basen zu ermitteln, löste ich eine gröfsere Quantität Milchasche in Chlorwasserstoffsäure auf, versetzte die Lösung mit überschüssigem Ammoniak, dampfte die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne ein, und glühte im bedeckten Platintiegel, bis aller Salmiak entfernt war. Der geglühte Rückstand gab an Wasser Chlorkalium und Chlornatrium, aber weder phosphorsaures Alkali, noch ein Kalk- oder Bittererdesalz ab, das Unlösliche bestand aus phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurer Bittererde und einer sehr geringen Menge Eisenoxyd höchst wahrscheinlich gleichfalls mit Phosphorsäure verbunden. Hieraus ergibt sich, dafs in der Milch genau so viel Phosphorsäure enthalten ist, als der vorhandenen Kalk- und Bittererde entspricht.

Wenn man Milch mit Essigsäure coagulirt, die Molken bis zur Trockne verdampft und dann mit Alkohol auszieht, so erhält man durch Abdampfen der alkoholischen Lösung und Glühen des Rückstandes ein Salzgemenge, welches, in Wasser gelöst, stark alkalisch reagirt und mit Säuren übergossen Kohlen-

säure entwickelt, es besteht aus kohlensaurem Alkali, Chlornatrium und Chlorkalium. Da nun die normale Milch keine Milchsäure enthält, mit welcher dieses durch Essigsäure aufgenommene Alkali verbunden seyn konnte, so liegt der Schlufs sehr nahe, dafs es mit dem Casein in Verbindung gewesen sey. Für diese Ansicht spricht der Umstand, dafs reines Casein für sich in ungleich geringerer Menge in Wasser löslich ist, als es die Milch enthält, dafs dagegen äufserst wenig Natron oder Kali hinreicht, dasselbe augenblicklich zu lösen, ferner, dafs nicht blofs reines Casein dieses Verhalten zu Alkalien zeigt, sondern auch ein Gemenge von Casein und phosphorsaurem Kalk mit der gröfsten Leichtigkeit von einer sehr geringen Menge Alkali gelöst wird. Eine solche Lösung von Casein und phosphorsaurem Kalk in Wasser, dem etwas Natron zugesetzt wurde, verhält sich ganz wie frische Milch, sie reagirt schwach alkalisch (schwächer, als reines Wasser, welches gleichviel Natron enthält), und eine geringe Menge einer Säure oder eines Erd- oder Metallsalzes coagulirt sie beim Erwärmen vollständig.

Nimmt man, wozu alle Umstände berechtigen, an, dafs die in der frischen Milch enthaltene sogenannte lösliche Modification des Caseins nichts weiter sey, als eine Verbindung des Caseins mit einem Alkali, so erklären sich die Gerinnungserscheinungen der Milch auf eine einfache und befriedigende Weise. Die Wirkung der Säuren, sowie der Erd- und Metallsalze, besteht dann in einer einfachen Zerlegung der Caseinverbindung, im ersteren Falle erhält man freies Casein, im letzteren eine unlösliche Verbindung desselben mit der Base des die Gerinnung bewirkenden Salzes. Auch für die Coagulation der Milch durch Lab finden wir auf diesem Wege die beste Erklärung. Nach Pelouze's Beobachtung ist die unmittelbare Folge der Einwirkung der Magenschleimhaut auf eine wässerige Lösung von Milchzucker, eine Umsetzung dieses letzteren, deren Hauptprodukt Milchsäure ist. Wenn nun also von dem Momente an, wo unter günstigen äufseren Umständen

das Lab mit der Milch in Berührung ist, Milchsäure sich bildet, so wird — da die Menge des mit dem Casein verbundenen Alkali's nur sehr wenig, in 100 Grammen Milch 42 — 45 Milligramm, beträgt — sehr bald der Zeitpunkt eintreten, wo die entstandene Milchsäure hinreicht, dieses Alkali zu sättigen und bei erhöhter Temperatur das Casein durch sie abgeschieden wird.

Dafs in der That bei der Coagulation der Milch durch eine Säure nicht etwa eine Verbindung des Caseins mit dieser Säure sich bilde, geht aus den von Scherer ausgeführten Analysen eines durch Alkohol aus frischer Milch und eines aus saurer Milch durch Erwärmen abgeschiedenen Casein's hervor, welche genau dieselbe Zusammensetzung der beiden unter so verschiedenen Umständen erhaltenen Körper ergaben. Jeder Zweifel an der Richtigkeit dieser Versuche ist durch die vorstehende Untersuchung von Rochleder völlig beseitigt.

Die Salze der Kuhmilch sind nun, wie sich aus dem Obigen ergiebt, folgende:

Phosphorsaurer Kalk,
Phosphorsaure Bittererde,
Phosphorsaures Eisenoxyd,
Chlorkalium,
Chlornatrium,
Alkali (Natron) in Verbindung mit Casein.

Die relativen Mengen dieser Salze bestimmte ich in der Milch zweier Kühe nach folgenden Methoden. Um die Summe der Salze in einer gegebenen Quantität Milch, so wie das Verhältnifs der in Wasser löslichen zu den darin unlöslichen zu finden, äscherte ich eine gewogene Menge Milch ein, was aber wegen der Schwerverbrennlichkeit der Stickstoffkohle nie so vollkommen ausgeführt werden konnte, dafs die Asche weifs erschienen wäre, zog die Asche mit Salzsäure vollständig aus, dampfte das mit Ammoniak übersättigte Filtrat zur Trockne ein, und glühte gelinde, bis aller Salmiak entfernt war. Das Gewicht

des Rückstandes gab die Summe der Salze. Durch Behandlung mit Wasser, dem Ammoniak zugesetzt war, wurden die löslichen von den unlöslichen Salzen getrennt und so das Gewicht der letzteren gefunden. Aus der Differenz der erhaltenen Gewichte ergiebt sich die Menge der löslichen Salze, welche aber wegen der Verwandlung des Natrons in Chlornatrium eine aus dem Folgenden sich ergebende Correction erleidet.

I. 81,80 Grm. Milch lieferten durch Einäschern u. s. w. 0,430 Salze, von diesen waren in Wasser unlöslich 0,230, darin löslich 0,200.

100 Theile Milch enthielten demnach 0,280 unlösliche und und 0,245 lösliche, im Ganzen 0,525 Salze.

A. Bestimmung der unlöslichen Salze.

2,194 Grm. des in Wasser unlöslichen Salzgemenges wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Spiritus und Schwefelsäure versetzt, aller Kalk fiel hiedurch als schwefelsaurer Kalk nieder, Bittererde und Eisenoxyd blieben in Lösung und wurden von jenem durch Auswaschen mit Spiritus vollständig getrennt. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit des Kalkniederschlages fällte ich nun durch in ganz geringem Uebersohufs zugesetztes Ammoniak, wodurch Bittererde und Eisenoxyd in Verbindung mit Phosphorsäure niederfielen. Diese beiden Salze trennte ich durch Behandeln des Niederschlags mit Essigsäure, welche nur die phosphorsaure Bittererde löste, das phosphorsaure Eisenoxyd zurückliefs. Die Menge der ersteren wurde auf die gewöhnliche Art durch Fällen der essigsauren Lösung mit Ammoniak bestimmt. Ich erhielt 0,330. Die Quantität des Eisensalzes glaubte ich am besten durch Bestimmung seines Gehalts an Eisenoxyd zu finden. Ich löste es demgemäfs in Salzsäure auf, fällte durch Schwefelammonium, verwandelte das erhaltene Schwefeleisen in Eisenoxyd und wog. Sein Gewicht betrug 0,041, was 0,059 phosphorsaurem Eisenoxyd entspricht. Zieht man hin diese

0,059 und die obigen 0,330 phosphorsaurer Bittererde = 0,389 von dem Gewichte des Ganzen = 2,194 ab, so bleiben 1,805 für den phosphorsauren Kalk übrig und 2,194 unlösliche Salze enthalten sonach:

Phosphorsauren Kalk	. . . .	1,805
Phosphorsaure Bittererde	. . .	0,330
Phosphorsaures Eisenoxyd	.	0,059
		2,194.

100 Theile Milch enthalten in 0,280 unlöslichen Salzen:

Phosphorsauren Kalk	. . .	0,231
Phosphorsaure Bittererde	. .	0,042
Phosphorsaures Eisenoxyd	.	0,007
		0,280.

B. Bestimmung der löslichen Salze.

Ihre Summe ergiebt sich aus dem Obigen, aber wegen der Verwandlung des Natrons in Chlornatrium nicht vollkommen genau. Aus demselben Grunde mufste auch ihr relatives Verhältnifs auf einem andern Wege ermittelt werden. Zu diesem Behuf coagulirte ich 2 Pfunde Milch mit Essigsäure, dampfte die Molken zur Trockne ein, zog den trockenen Rückstand mit Alkohol aus, äscherte den eingedampften alkoholischen Auszug ein, löste den Rückstand in Wasser und erhielt nun durch Eintrocknen ein Salzgemenge, in welchem die löslichen Salze in demselben Verhältnifs, wie in der Milch (das Natron in Verbindung mit Kohlensäure) sich befanden.

a) In 0,792 dieses Salzgemenges bestimmte ich das Chlor durch salpetersaures Silber. Ich erhielt 1,094 Chlorsilber, was 0,270 Chlor entspricht. 100 Theile des Salzgemisches enthalten somit 34 Chlor.

b) Eine andere Portion der löslichen Salze sättigte ich mit Salzsäure und erhitzte die erhaltenen Chlormetalle, bis aller Säure-Ueberschufs entfernt war. 0,515 dieser Chlormetalle ge-

ben, mit Platinchlorid versetzt, 0,990 Kaliumplatinchlorid. Diesem entsprechen 0,302 Chlorkalium, der Rest 0,515 — 0,302 = 0,213 ist sonach Chlornatrium. In 100 Theilen sind enthalten 59 Chlorkalium und 41 Chlornatrium und, da ersterem 28 Chlor, letzterem 25 Chlor entsprechen, im Ganzen 53 Chlor Zu den unter a) gefundenen 34 pCt. Chlor sind also durch Verwandlung der Salze in Chlormetalle (53 — 34 =) 19 pCt. Chlor hinzugetreten. Nehmen wir nun alles Kalium als mit Chlor und von dem Natrium soviel, als die gefundene Menge Chlor zuläfst, ebenfalls als mit Chlor verbunden an, so finden wir mit Hilfe jener 19 pCt. Chlor leicht die Menge Natron, welche in der Milch mit dem Casein und beim Versuch a) mit Kohlensäure verbunden war. Denn 19 Chlor entsprechen 29,1 kohlensaurem und 17 reinem Natron und hiernach enthielt das Salzgemenge:

Chlorkalium . . .	59,0	—	59,0 — 28	34 Chlor.
Chlornatrium . . .	9,9	—	9,9 — 6	
Kohlensaures Natron	29,1	Natron	17,0	
	98,0.		85,9.	

Die Correktion des oben gefundenen Gewichtes der löslichen Salze = 0,245 ergiebt sich nun mit Leichtigkeit, denn 100 : 85,9 = 245 : x, x = 210. Wir haben somit in 100 Theilen Milch 0,210 lösliche Salze und diese bestehen aus:

Chlorkalium	0,144
Chlornatrium	0,024
Natron	0,042
	0,210.

II. Die Milch einer zweiten Kuh, nach derselben Methode analysirt, gab folgende Resultate:

99,8 Grm. Milch lieferten 0,714 Salze, worunter 0,414 in Wasser unlösliche und 0,300 darin lösliche; 100 Theile Milch enthielten sonach 0,715 Grm. Salze, und in diesen 0,415 unlösliche und 0,300 lösliche.

A. Bestimmung der unlöslichen Salze.

2,075 Grm. des unlöslichen Salzgemenges gab

Phosphorsauren Kalk	1,722
Phosphorsaure Bittererde . . .	0,319
Phosphorsaures Eisenoxyd . . .	0,034.

100 Theile Milch oder 0,415 unlösliche Salze enthalten:

Phosphorsauren Kalk	0,344
Phosphorsaure Bittererde . . .	0,064
Phosphorsaures Eisenoxyd . . .	0,007
	0,415.

B. Bestimmung der löslichen Salze.

a) In 1,065 Gr. eines wie oben bei *B.* a) erhaltenen Salzgemenges bestimmte ich das Chlor, ich erhielt 1,555 Chlorsilber = 0,383 Chlor.

100 Theile enthalten also 35,9 Chlor.

b) 0,434 der wie oben bei *B.* b) in Chlormetalle verwandelten Salze gaben 0,265 Chlorkalium und 0,169 Chlornatrium.

In 100 Theilen sind enthalten:

Chlorkalium . . .	61	=	29 Chlor
Chlornatrium . . .	39	=	24 »
	100	=	53 »

Die Differenz zwischen diesem und dem obigen procentischen Chlorgehalt giebt uns wieder die gesuchte Menge Natron, denn (53 — 35,9 =) 17,1 Chlor entsprechen 25,8 kohlensaurem und 15,1 reinem Natron. Verfahren wir nun wie oben, so stellt sich folgendes Verhältniſs heraus:

Chlorkalium . . .	61,0	—	61,0 = 29	} = 35,9	
Chlornatrium	11,4	—	11,4 = 6,9	}	Chlor.
Kohlensaures Natron	25,8	Natron	15,1		
	98,2		87,5.		

Die oben gefundene Menge der löslichen Salze corrigirt

sich hiernach durch die Proportion: 100 : 87,5 = 300 : x, x = 262,5.

100 Theile Milch enthalten also 0,262 lösliche Salze und in diesen:

Chlorkalium	0,183
Chlornatrium	0,034
Natron	0,045
	0,262

Stellen wir nun die beiden Analysen zusammen, so enthält die Milch zweier Kühe in 100 Theilen:

	I.		II.
Phosphorsauren Kalk . . .	0,231	—	0,344
Phosphorsaure Bittererde . .	0,042	—	0,064
Phosphorsaures Eisenoxyd .	0,007	—	0,007
Chlorkalium	0,144	—	0,183
Chlornatrium	0,024	—	0,034
Natron	0,042	—	0,045
	0,490	—	0,677.

Dafs die Menge der in II. enthaltenen Salze die von I. um mehr als ein Viertheil übertrifft, kann wohl nicht auffallen, wenn man bedenkt, wie viele Umstände auf die Concentration der Milch ändernd einwirken können. Dagegen ist von Interesse, dafs in der Milch zweier verschiedenen Kühe dieselben Salze in relativ ganz ähnlichen Mengen gefunden wurden.

Im Verlaufe der vorstehenden Untersuchung gelangte ich zu einer Methode, die drei Hauptbestandtheile der Milch: Casein, Milchzucker und Butter quantitativ zu bestimmen, welche von den Mängeln der bisher angewandten Trennungsmethoden frei und sehr leicht auszuführen ist. Die Mangelhaftigkeit des von einigen französischen Chemikern beobachteten Verfahrens, wornach eine gewogene Menge Milch zur Trockne verdampft und in dem Rückstand durch Behandlung mit Aether die Butter, durch Be-

handlung mit Wasser der Milchzucker und die löslichen Salze getrennt und der von den beiden Lösungsmitteln hinterlassene Rückstand als Casein bestimmt wurde, leuchtet ein. Denn einmal machen die physikalischen Eigenschaften des Casein's eine gänzliche Eintrocknung des Milchrückstandes und seine vollkommene Erschöpfung durch Aether nicht ausführbar und dann ist eine der Hauptbedingungen für die Löslickeit des Casein's in Wasser, das Alkali, nicht entfernt, durch Behandeln mit Wasser wird also nicht nur der Milchzucker, sondern auch der gröfsere Theil des Casein's gelöst. Diesem Fehler wurde dadurch zu begegnen gesucht, dafs man die Milch mit Essigsäure coagulirte, und in der Molke den Milchzucker, im Coagulum das Casein und die Butter bestimmte. Allein hierdurch wurde Nichts gewonnen, da Essigsäure das Casein auflöst. Die von Lecanu angegebene Methode, die Milch durch Alkohol von 22° zu fällen, und die in der alkoholischen Lösung enthaltenen Butter und Milchzucker durch Behandeln des eingetrockneten Rückstandes mit Aether zu trennen, vermeidet jene Fehler, aber nicht vollkommen, denn nach Scherer nimmt Alkohol, mit welchem man frischgemolkene Kuhmilch coagulirt, ebenfalls Casein auf. An demselben Mangel leidet auch die von Fr. Simon befolgte Methode. Aus dem bisherigen erhellt, dafs die Aufgabe einer neuen Methode der Milchanalyse hauptsächlich die ist, die Summe der fixen Bestandtheile mit Genauigkeit zu bestimmen, und jeden der zu trennenden Körper in einen Zustand zu bringen, in welchem er von seinem eignen Lösungsmittel leicht, von dem der anderen gar nicht aufgenommen wird.

Diese Vortheile gewährt die Coagulation der Milch mit einer zweckmäfsigen Menge von *schwefelsaurem Kalk*. Wenn man nämlich Milch mit etwa $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes feingepulvertem Gyps anrührt und bis auf 100° erhitzt, so tritt eine vollkommene Gerinnung ein und man erhält, indem man das Ganze zur Trockne verdampft, eine spröde, leicht zu pulvernde Masse. Zerreibt

man diese zu einem feinen Pulver, so kann man die Butter durch Behandeln mit Aether, den Milchzucker und die löslichen Salze durch heifsen Alkohol von 0,85 spec. Gew. leicht und vollkommen daraus entfernen, während Kalk-Caseat nebst dem Gyps ungelöst bleiben. Die alkoholische Lösung giebt mit Chlorbaryum eine kaum sichtbare Trübung, woraus folgt, dafs der vom Weingeist aufgenommene Gyps keinen Fehler des Resultats bedingt. Dieses Verhalten benützte ich auf folgende Art zur Milch-Analyse. Gebrannter Gyps wurde durch Befeuchten mit der hinreichenden Menge Wassers mit seinem Krystallwasser wieder verbunden, getrocknet, zu einem feinen Pulver zerrieben und sodann im Wasserbade getrocknet, bis er an Gewicht Nichts mehr verlor. In einer tarirten Porzellanschaale wurden 6,210 Grm. dieses Gypspulvers abgewogen, 37,8 Grm. frischgemolkene Kuhmilch darauf gegossen und durch vorsichtiges Erwärmen zum Gerinnen gebracht. Ich dampfte nun das Ganze im Wasserbade zur Trockne ein und wog. Das Gewicht des Rückstandes betrug 11,01, hievon den Gyps = 6,210 abgezogen, giebt die Summe der fixen Milchbestandtheile = 4,80 und in 100 Theilen Milch = 12,7. Die trockene Masse wurde jetzt möglichst vollständig, was sehr leicht gelang, aus der Schaale herausgenommen, in einem erwärmten Porzellanmörser fein zerrieben, und das Pulver in ein tarirtes Glaskölbchen gebracht. Nachdem das Gewicht des Pulvers = 10,89 bestimmt war, wurde es mit Aether so lange ausgezogen, als dieser noch Butter aufnahm, alsdann mit dem Glaskölbchen bei 100° getrocknet und gewogen, der Verlust betrug 1,1. Hierauf wurde es mit Spiritus von 0,85 spec. Gew. in der Wärme digerirt, zuletzt auf ein gewogenes Filter gebracht und mit Spiritus vollkommen ausgewaschen. Das Gewicht des auf dem Filter gebliebenen, bei 100° getrockneten Rückstandes betrug 8,09, der Spiritus hatte somit 1,7 aufgenommen. Da nun aber dieser Behandlung nicht der ganze gefundene Milchrückstand, sondern nur ein Theil 10,89 unterworfen

wurde, so mufste die Menge der letzterem entsprechenden fixen Milchbestandtheile durch folgende Proportion gefunden werden: 11,01 : 10,89 = 4,8 : x . x = 4,69. Von diesen 4,69 das Gewicht der Butter = 1,1 und das des Milchzuckers = 1,7 abgezogen bleiben 1,89 = dem Gewichte des Caseins.

100 Theile Milch enthielten hiernach:

Butter	3,0
Milchzucker und lösliche Salze	4,6
Casein und unlösliche Salze	5,1
	12,7

Frauenmilch, welche ich auf ihren Gehalt an Butter, Milchzucker und Casein zu untersuchen Gelegenheit hatte, reagirte ziemlich stark alkalisch und coagulirte mit Gyps nur schwierig.

Nr. I. von sehr gutem Ansehen gab in 100 Theilen 1,08 Rückstand, welcher bestand aus:

Butter	3,4
Milchzucker	4,3
Casein	3,1
	10,8.

Nr. II. verrieth schon durch ein sehr wässriges Ansehen ihre Armuth an fixen Bestandtheilen.

100 Theile gaben 7,2 Rückstand, worin enthalten wären:

Butter	1,3
Milchzucker	3,2
Casein	2,7
	7,2.

Die durch den Spiritus ausgezogenen löslichen Salze der Milch kann man leicht durch Einäschern bestimmen, und da ihr Gewicht zu dem der unlöslichen sich etwa wie 5 : 7 verhält, so kann man auch die Menge dieser letzteren wenigstens annähernd finden, und hiernach die gefundenen Gewichte des Milch-

zuckers und Caseins corrigiren. Will man aber die Salze mit vollkommener Genauigkeit finden, so äschert man am besten eine gewogene Menge Milch ein, und verfährt wie oben angegeben wurde.

Ueber die Chinovasäure;
von *G. Schnedermann* *).

In der Art von falscher Chinarinde, die unter dem Namen China nova s. surinamensis im Handel vorkommt, haben bekanntlich Pelletier und Caventou schon vor längerer Zeit eine eigenthümliche Säure gefunden, die den Namen Chinovasäure bekam, die aber von ihnen keiner erschöpfenden Untersuchung unterworfen wurde **). Später entdeckte Winckler in derselben Rinde einen eigenthümlichen bitteren Stoff, den er *Chinovabitter* nannte ***), von dem aber nachher Buchner d. J. zu zeigen suchte, dafs er mit dem Smilacin der Sarsaparille iden-

*) Die unter dem Namen Chinovabitter bekannte Substanz hat durch die neuerlich gemachte Beobachtung ihres Entdeckers, dafs sie auch einen Bestandtheil der ächten Chinarinden ausmache, sehr an Interesse gewonnen. Da mir die Natur derselben noch keineswegs im Klaren zu seyn schien, so liefs ich das Anerbieten des Herrn Dr. Winckler, für eine nähere Untersuchung das Material liefern zu wollen, (vergl. Buchner's Repertor. 25. p. 289.) nicht unbenutzt. Seiner Gefälligkeit verdanke ich den gröfsten Theil der Substanz, die zu der vorstehenden, von Hrn. Schnedermann in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchung angewendet worden ist. Das Resultat, dafs Chinovasäure und Chinovabitter einerlei Körper sind, verringert nicht im Mindesten Hrn. Winckler's Verdienst um diesen Gegenstand; die Ehre der Entdeckung gebührt ihm so gut, wie den französischen Chemikern, durch seine Untersuchungen hat man diesen Körper eigentlich erst kennen gelernt. W.

**) Journ. de Pharm. VII. p. 112.

***) Buchn. Repert. 51. p. 193.

tisch sey *). Petersen dagegen bewies durch eine neue Analyse, dafs das Chinovabitter anders zusammengesetzt und um die Elemente von 1 Atom Wasser, die es weniger enthält, von dem Smilacin unterschieden ist **). — Durch die folgende Untersuchung, die hauptsächlich die Bestimmung des Atomgewichtes und überhaupt eine nähere Kenntnifs der Natur des Chinovabitters bezweckte, ist die Ansicht von Winckler, dafs es von dem Smilacin wesentlich verschieden sey, vollkommen bestätigt worden. Zugleich glaube ich daraus folgern zu können, dafs die Chinovasäure der französischen Chemiker nichts Anderes war, als Winckler's Chinovabitter, dem aber allerdings, in Betracht seiner chemischen Eigenschaften, richtiger jetzt der Name *Chinovasäure* gegeben werden mufs. Die Identität beider Körper halte ich für um so ausgemachter, als es weder Dr. Winckler noch mir gelungen ist, aus der China nova noch eine andere Substanz darzustellen, welche die Chinovasäure der französischen Chemiker seyn könnte. In dem Folgenden verstehe ich also unter Chinovasäure die Substanz, die bisher Chinovabitter genannt worden ist.

Die zu diesen Versuchen angewandte Chinovasäure war aus der Rinde durch Kochen derselben mit Kalkmilch ausgezogen und aus dem filtrirten Auszuge durch Salzsäure gefällt; zur weiteren Reinigung war sie in Ammoniak gelöst, nach Behandlung der Lösung mit thierischer Kohle durch Salzsäure ausgefällt und diese Operation mehrere Male wiederholt worden. Da sie noch nicht vollkommen weifs war, so unterwarf ich sie noch einer ferneren Reinigung, indem ich sie wiederholt in Alkohol auflöste und daraus jedesmal mit Wasser fällte. Bei der Darstellung der Chinovasäure, die ich später selbst vornahm, habe ich gefunden, dafs dieses der beste Weg ist, um sie vollkommen

*) Annal. der Pharm. XVII. p. 161.

**) Ibid. p. 164.

rein zu erhalten. Die durch Auflösen in Ammoniak und Behandlung der Lösung mit thierischer Kohle bis zu einem gewissen Grade gereinigte Säure zeigte sich in meinen Versuchen noch mit einer Substanz verunreinigt, die ihr die Eigenschaft ertheilte, bei Behandlung mit schwachem Weingeist in gelinder Wärme zu einer zähen, halbflüssigen Masse zusammenzugehen, die sich in starkem Alkohol leicht auflöste. Um die Chinovasäure von dieser Substanz zu befreien, wurde sie mit Weingeist von 60° bis 65° in gelinder Wärme ausgezogen, und aus der filtrirten Lösung durch Wasser gefällt und dieses Verfahren mehrmals wiederholt, bis sie nach dem Trocknen vollkommen weifs erschien. Bei der Fällung aus der Alkohol-Lösung ist es am besten, dieselbe in siedendes Wasser zu giefsen, worauf die Säure sich in leichten Flocken auf der Oberfläche ausscheidet, und sich leicht abfiltriren läfst, während sie, in der Kälte gefällt, leicht mit der Flüssigkeit durch's Filter geht.

Die so dargestellte Chinovasäure bildet nach dem Trocknen gummiähnliche Stücke, und zerrieben ein blendendweifses Pulver, welches beim Uebergiefsen mit Alkohol oder Aether etwas zusammenbackt, und sich beim gelinden Erwärmen sehr leicht darin auflöst. Da sie nach Buchner's Angabe krystallisiren soll, die Krystallisirbarkeit also für das sicherste Merkmal ihrer Reinheit gehalten werden konnte, so habe ich mich vielfach bemüht, sie in Krystallen zu erhalten, allein ohne Erfolg; nach dem Verdunsten ihrer Alkohol- oder Aether-Lösung in gelinder Wärme oder im Vacuo, blieb sie immer als eine weifse gesprungene, nur scheinbar krystallinische Masse zurück, in der aber selbst mittelst des Mikroskops keine Spur von Krystallisation zu entdecken war. Eben so wenig gelang es mir, die Chinovasäure aus Salzsäure krystallisirt zu erhalten; ich fand vielmehr, dafs sie sich darin nicht merklich mehr, wie in reinem Wasser, auflöst. Ich halte es für wahrscheinlich, dafs die von Buchner untersuchte, nach einem andern Verfahren, viel-

leicht auch aus einer andern Rinde dargestellte Säure, eine geringe Menge eines krystallisirbaren Alkaloids enthielt, wodurch diese Widersprüche sich erklären würden.

Bei der gänzlichen Formlosigkeit der Chinovasäure und aller ihrer Verbindungen war es einigermafsen schwierig, sich die Ueberzeugung zu verschaffen, dafs sie in der That eine einfache, ungemengte Substanz sey. Durch die nachfolgenden Analysen, die, mit einer Chinovasäure von zwei verschiedenen Bereitungen angestellt, eine constante Zusammensetzung ergaben, glaube ich dieses indefs aufser Zweifel gesetzt zu haben, so dafs nur noch in Frage kommt, ob sie etwa mit einer anderen bekannten Substanz identisch ist. Dafs sie vom Smilacin durchaus verschieden ist, halte ich für ausgemacht, indem sie sich davon, abgesehen von anderen Eigenschaften, schon durch den Mangel an Krystallisirbarkeit, und, wie auch schon Petersen fand, durch die verschiedene Zusammensetzung unterscheidet. Dagegen scheint es mir so gut wie gewifs, dafs sie die nemliche Substanz ist, die Pelletier und Caventon als Chinovasäure beschrieben haben, wenn gleich es auffallend bleibt, dafs sie des bittern Geschmacks gar nicht erwähnen. Ihre Eigenschaften stimmen mit der von den französischen Chemikern gegebenen Beschreibung im Wesentlichen überein, bis auf den Umstand, dafs die Auflösung ihres Talkerde-Salzes durch Silber- und Kupfersalze gefällt wird, was nach Pelletier und Caventou bei ihrer Chinovasäure nicht der Fall war. Allein letztere hatten in Folge ihrer Darstellungsmethode eine sehr verdünnte Talkerde-Lösung, und eine solche giebt allerdings mit den genannten Salzen nur geringe oder gar keine Niederschläge.

Die Chinovasäure enthält nach meinen Versuchen kein durch Wärme austreibbares Wasser. Im luftleeren Raum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, verlor sie zwar bei nachherigem Erhitzen noch etwas an Gewicht, allein dieser geringe Gewichtsverlust rührt ohne Zweifel blofs von hygroscopischer Feuchtig-

keit her, die die Säure sehr fest zurückhält. Im Wasserbade getrocknet, erlitt sie bei weiterem Erhitzen nicht eher einen Gewichtsverlust, als bis sie anfing zersetzt zu werden.

Die Analyse der in der Wärme getrockneten Chinovasäure gab die nachstehenden Resultate, wobei zu bemerken ist, dafs die zu den Analysen I. und II., und die zu den Analysen III. und IV. verwendete Säure von zwei verschiedenen Bereitungen herrührte.

I. 0,366 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,9 Kohlensäure und 0,301 Wasser.

II. 0,3965 Grm. gaben 0,975 Kohlensäure u. 0,32 Wasser.

III. 0,3895 Grm. gaben 0,9575 Kohlensäure u. 0,314 Wasser.

IV. 0,3965 Grm. gaben 0,979 Kohlensäure u. 0,318 Wasser.

100 Theile der Säure enthalten hiernach:

	I.		II.		III.		IV.		Mittel.
Kohlenstoff . . .	67,62	—	67,62	—	67,60	—	67,89	—	67,68
Wasserstoff . .	9,12	—	8,95	—	8,94	—	9,89	—	8,98
Sauerstoff . . .	23,26	—	23,43	—	23,46	—	23,22	—	23,34.

Diese Analysen stimmen mit denen von Petersen sehr nahe überein. In Bezug auf den Kohlenstoffgehalt findet eine geringe Abweichung Statt, indem die Analysen von Petersen, nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs 75,854 berechnet, denselben ein Mittel zu 67,19 pCt. geben. Diese geringe Abweichung dürfte wohl daher rühren, dafs die von Petersen analysirte Substanz noch nicht vollkommen rein war.

Um das Atomgewicht der Chinovasäure zu bestimmen, suchte ich constante Verbindungen derselben darzustellen. Sie geht, wie auch schon Winckler gefunden hat, mit allen Basen sehr leicht Verbindungen ein, allein diese sind sehr schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten. In verdünntem Kali und Ammoniak, sowie durch Kochen mit Kalkmilch oder Talkerde und Wasser, löst sie sich leicht auf, und diese Lösugen geben

mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. Da sie indefs selbst bei im Ueberschufs angewandter Chinovasäure stets schwach alkalisch reagiren, so ist man nicht sicher, durch Fällung derselben neutrale und constante Verbindungen zu erhalten, und in der That gaben die Analysen von mehreren so dargestellten Verbindungen, deren Einzelnheiten ich übergehe, keine übereinstimmende Resultate. Das Silbersalz, durch Fällung der Ammoniak-Lösung mit salpetersaurem Silber erhalten, bildet einen weifsen Niederschlag, färbt sich aber beim Trocknen, und wird endlich braunschwarz, wefshalb es zur Analyse nicht brauchbar ist. Ein Versuch, den Wassergehalt der Chinovasäure durch wiederholtes Eintrocknen ihrer weingeistigen Lösung mit Bleioxyd zu bestimmen, führte auch zu keinem Resultat; aus der eingetrockneten Masse liefs sich durch Alkohol der gröfste Theil der Säure wieder ausziehen.

Am geeignetsten zur Bestimmung des Atomgewichts schienen mir endlich die Verbindungen, die durch directes Fällen der weingeistigen Chinovasäure-Lösung mit Metallsalzen, ohne Hinzukommen eines Alkali, erhalten werden können. Eine mit hinreichendem Alkohol vermischte Auflösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd bringt in der weingeistigen Lösung der Säure einen hellblauen Niederschlag hervor, der in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels sich wieder auflöst. Durch die Analyse dieses Niederschlages suchte ich das Atomgewicht der Säure festzustellen. Er wurde zu diesem Zweck mit Weingeist ausgewaschen, und bei + 100° getrocknet, worauf er bei weiterem Erhitzen nicht mehr an Gewicht verlor.

I. 0,312 Grm. dieses Kupfersalzes gaben durch Verbrennen mit Kupferoxyd 0,7015 Kohlensäure und 0,226 Wasser.

II. 0,279 Grm. gaben 0,6285 Kohlensäure u. 0,2005 Wasser.

III. 0,2885 Grm. gaben, mit Kupferoxyd u. chlorsaurem Kali verbrannt, 0,6515 Kohlensäure.

IV. 0,39 Grm. gaben 0,042 Kupferoxyd.

Diese Analysen gaben für 100 Theile:

	I.		II.		III.		IV.
Kohlenstoff . .	61,83	—	61,95	—	62,10	—	»
Wasserstoff . .	8,03	—	7,97	—	»	—	»
Sauerstoff . . .	19,37	—	19,31	—	»	—	»
Kupferoxyd . .	»	—	»	—	»	—	10,77.

Das zu diesen Analysen verwendete Kupfersalz rührte von einer und derselben Bereitung her. Indem ich es von neuem wiederholt darstellte, und den Kupfergehalt bestimmte, erhielt ich anfangs keine übereinstimmenden Resultate; der Gehalt an Kupferoxyd variirte zwischen 8 und 12 pCt. Es zeigte sich, dafs dieses von der Concentration des zur Lösung angewandten Weingeistes und von der mehr oder weniger vollkommenen Neutralität der Kupferlösung abhing. Enthielt die Kupferlösung freie Essigsäure oder war der angewandte Weingeist sehr wässrig, so war der entstehende Niederschlag blässer und enthielt weniger Kupferoxyd; bei Anwendung von zu starkem Weingeist zeigte er einen gröfseren Kupfergehalt, und schien dann immer etwas Essigsäure zu enthalten. Bei Anwendung von essigsaurem Kupferoxyd, welches durch Verdunsten zur Trockne von aller freien Essigsäure befreit war, und indem ich die Alkohol-Lösung mit etwas weniger Wasser, als ohne Fällung der Säure zugesetzt werden konnte, verdünnte, erhielt ich indefs Niederschläge, die, — von verschiedenen Bereitungen herrührend, — bei der Analyse 10,54, — 11,01, — 10,76 pCt. Kupferoxyd gaben. Ich glaube demnach annehmen zu dürfen, dafs die wahre Zusammensetzung des chinovasauren Kupferoxyds durch die obigen Analysen ausgedrückt wird. Sie ergeben für dasselbe die Formel $CuO + C_{38}H_{58}O_{9}$, wonach das Atomgewicht der Chinovasäure = 4144,85 ist, und dieselbe im freien Zustande ein Atom Wasser enthält, so dafs ihre Zusammensetzung durch die Formel $H_2O + C_{38}H_{58}O_{9}$ ausgedrückt würde. Die nach diesen Formeln berechnete Zusammensetzung der Chinovasäure und ihres Kupfersalzes ist folgende:

	Chinovasäure.		Kupfersalz.
Kohlenstoff	67,71	—	62,12
Wasserstoff	8,79	—	7,80
Sauerstoff	23,50	—	19,40
Kupferoxyd	»	—	10,68.

Versetzt man die Alkohol-Lösung der Chinovasäure mit einer weingeistigen Bleizucker-Lösung, so entsteht im ersten Augenblick ein geringer weißer Niederschlag, der beim Umschütteln zum Theil wieder verschwindet, allein nach kurzer Zeit bildet sich darin ein anderer Niederschlag von ganz anderer Beschaffenheit und in weit größerer Menge, wodurch die Flüssigkeit schleimig und kleisterartig wird, oder, wenn sie concentrirt war, ganz zu einer gallertähnlichen Masse gesteht. Der im Anfange entstehende Niederschlag scheint chinovasaures Bleioxyd zu seyn, der gallertähnliche Niederschlag dagegen enthält zugleich essigsaures Bleioxyd, indem sich daraus nach anhaltendem Auswaschen mit Weingeist mittelst Schwefelsäure immer Essigsäure abdestilliren liefs. Durch rasches Filtriren der gemischten Flüssigkeit kann man einen Theil derselben absondern, bevor die gallertartige Doppelverbindung sich ausscheidet; sie setzt sich dann aus der filtrirten Flüssigkeit in durchscheinenden gelatinösen Flocken ab, allein ich konnte auf diese Art keine zur Analyse hinreichende Menge davon erhalten, indem die Flüssigkeit auf dem Filter sich sogleich verdickt, und der gröfste Theil der Doppelverbindung mit dem anfänglich entstehenden Niederschlage gemengt auf demselben zurückbleibt. Die Menge des letzteren ist indefs verhältnifsmäfsig gering, namentlich, wenn man gleich einen Ueberschufs der Bleizucker-Lösung zusetzt, und ich habe daher von der mit ihm noch gemengten Doppelverbindung zwei Analysen gemacht. Sie wurde zu diesem Ende mit Alkohol ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet.

I. 0,668 Grm. gaben 0,173 Blei und 0,019 Bleioxyd, und

0,585 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 1,003 Kohlensäure und 0,321 Wasser.

II. 0,6005 Grm. gaben 0,2515 schwefelsaures Bleioxyd, u. 0,542 Grm. gaben 0,9145 Kohlensäure u. 0,2925 Wasser.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

			berechnet.		gefunden. I.		gefunden. II.
80	At.	Kohlenstoff . . .	46,28	—	47,14	—	46,40
122	»	Wasserstoff . . .	5,81	—	6,09	—	5,99
21	»	Sauerstoff . . .	16,01	—	16,08	—	16,80
3	»	Bleioxyd	31,90	—	30,69	—	30,81.

Zu jeder dieser Analysen wurde die Verbindung von einer anderen Bereitung genommen. Die Abweichungen derselben unter sich und von der berechneten Zusammensetzung erklären sich daraus, dafs die analysirte Substanz etwas chinovasaures Bleioxyd beigemischt enthielt. Sie geben mehr Kohlenstoff, und weniger Bleioxyd wie die Rechnung, ganz so wie die Voraussezzung verlangt. Ich glaube defshalb annehmen zu dürfen, dafs die Zusammensetzung der gelatinösen Bleiverbindung der Formel $PbO, C_4H_6O_3 + 2 (PbO, C_{38}H_{58}O_9)$ entspricht.

Schliefslich füge ich noch einige Bemerkungen über andere Verbindungen der Chinovasäure hinzu. Das Kalisalz bleibt nach dem Verdunsten als eine amorphe schwachgelbliche Masse zurück; die Ammoniak-Lösung zersetzt sich beim Verdunsten, und läfst ammoniakfreie Chinovasäure zurück. Das Kalksalz bleibt nach dem Verdunsten als eine flockige Masse zurück, deren concentrirte wässrige Auflösung sich beim Erhitzen kleisterähnlich verdickt, und beim Erkalten wieder klar und flüssig wird. Die Talkerde-Verbindung durch Kochen mit Talkerde und Wasser bereitet, scheidet sich beim Verdunsten als eine farblose häutige Masse von auffallend fettähnlichem Ansehen auf der Oberfläche ab, und bleibt nach dem vollständigen Austrocknen in Form weifser leichter Flitter zurück. Das fettähnliche Ansehen

dieser Verbindung macht es gerade im hohen Grade wahrscheinlich, dafs die hier untersuchte Substanz mit der Chinovasäure von Pelletier und Caventou identisch ist, indem diese die Talkerde-Verbindung vorzugsweise darstellten, und durch das Aeufsere derselben leicht darauf geführt werden konnten, die Substanz mit einer fetten Säure zu vergleichen, womit freilich die von mir untersuchte Säure gar keine Aehnlichkeit hat. Alle diese chinovasauren Salze sind übrigens in Wasser und Alkohol leicht löslich, und besitzen einen intensiv bittern Geschmack. Sie reagiren sämmtlich schwach alkalisch, und durch Säuren wird aus ihren wässrigen Lösungen die Chinovasäure als weifser voluminöser Niederschlag ausgeschieden. Sie werden schon durch Kohlensäure vollständig zersetzt, wefshalb sie auch nach dem Verdunsten an der Luft sich gewöhnlich nicht ganz klar wieder in Wasser auflösen.

Chemische Untersuchung der Rinde der Korkeiche (Quercus suber L.);

von *O. Doepping.*

Die Rinde der Korkeiche wurde zuerst von Brugnatelli, später von Bouillon Lagrange, Fourcroy, Link und Chevreul untersucht. Die genauere Kenntnifs ihrer Natur verdanken wir dem zuletzt genannten Chemiker. Er zerlegte den Kork durch Behandlung mit Weingeist und Wasser in seine näheren Bestandtheile, nannte den in Weingeist löslichen, wachsartigen Körper *Cerin*, den zurückbleibenden *Suberin*. Er untersuchte ferner die Producte der trocknen Destillation des Korkes, so wie die Zersetzungsproducte desselben durch Salpetersäure.

Ueber die Zusammensetzung der erhaltenen Educte und Pro-

ducte jedoch, über die Bildung der letzteren und ihren Zusammenhang, geben uns die Untersuchungen Chevreul's und der übrigen Chemiker keinen Aufschlufs. Von Herrn Professor Liebig veranlafst, unternahm ich daher eine neue genauere Untersuchung des Korkes, die zugleich als vergleichende Untersuchung zu einer in dem chemischen Laboratorium zu Giefsen unternommenen Analyse der Rinde der Fichte (Pinus silvestris *L.*) dienen sollte.

Die Methode, welche zu genanntem Zwecke eingeschlagen wurde, ist im Wesentlichen der Chevreul's ähnlich. Ich will zuerst die Darstellung der auf diesem Wege erhaltenen Körper beschreiben und dann zu den Eigenschaften derselben und ihrer Zusammensetzung übergehen.

Unterwirft man die von der äufsern runzlichen und spröden Borke befreite Rinde, nachdem sie mittelst einer Feile zerkleinert worden, der Einwirkung des Aethers, so wird derselbe weingelb gefärbt, und nach dem Verdunsten oder Abdestilliren desselben, scheidet sich ein gelblichweifser, krystallinischer Körper ab, der seinen physikalischen Eigenschaften nach eine den Wachsarten verwandte Substanz zu seyn scheint. Derselbe Körper wird auch durch starken Weingeist aus dem Kork aufgenommen und kann durch Entziehung dieses Lösungsmittels erhalten werden. Es ist dieselbe Materie, die zuerst von Chevreul auf diesem Wege dargestellt und mit dem Namen Cerin *) belegt wurde. Destillirt man von dem alkoholischen Auszug der Korkrinde den Weingeist ab, so scheidet sich, wenn der gröfste Theil des Weingeistes entfernt ist, das Cerin in nadelförmigen, gelbgefärbten Krystallen aus der braungefärbten Flüssigkeit des

*) Mit demselben Namen wurde auch von John ein Bestandtheil des Bienenwachses bezeichnet. Mit diesem steht jedoch, einige physikalische Eigenschaften abgerechnet, der oben erwähnte Körper in keinem Zusammenhang, und ist daher nicht mit demselben zu verwechseln.

Rückstandes ab. Durch mehrmals wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether wird es rein erhalten. Seine Farbe ist dann nur eine schwach gelbliche. Die braune Flüssigkeit, aus der sich das Cerin abgeschieden hat, bildet, weiter eingedampft, eine braune extractartige Masse, deren hauptsächlichste Bestandtheile sogenannter Extractivstoff und Gerbsäure sind; feuchtes Lakmuspapier wurde durch dieselbe rothgefärbt.

Wird die mit Weingeist extrahirte Rinde mit der acht- bis neunfachen Gewichtsmenge des angewendeten Korkes, Salpetersäure von 1,30 — 1,35 spec. Gew. in einer Retorte behandelt, und die Einwirkung der Säure, welche im Anfang sehr energisch ist, später durch gelindes Feuer unterstützt, so wird die Rinde nach und nach zerstört und aufgelöst, mit Hinterlassung einer eigenthümlichen, weifsen, flockigen, nicht weiter durch Salpetersäure zersetzbaren Substanz, und auf der Oberfläche der heifsen Flüssigkeit scheidet sich eine flüssige, wachsartige Masse ab, deren Menge zunimmt, in dem Verhältnisse, als der Kork verschwindet. Giefst man nach beendigter Lösung des Korkes, den Inhalt der Retorte noch heifs in eine Porzellanschale und läfst erkalten, so erstarrt die wachsartige Materie, und kann mit Leichtigkeit von der unterstehenden Flüssigkeit getrennt werden. Aus letzterer läfst sich nach dem Verdünnen mit Wasser der ungelöst gebliebene weifse, flockige Körper durch Filtriren abscheiden.

Bei dem Verhalten des eben erwähnten Körpers zu concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird man an eine Untersuchung der Holzfaser von Payen und Schleiden erinnert, in welcher bewiesen wird, dafs die Holzfaser aus zwei verschiedenen Substanzen besteht, von denen die eine von Salpetersäure aufgelöst wird, während die andere, bei der Behandlung der Holzfaser mit dieser Säure zurückbleibende, von concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung aufgenommen wird. Die erstere wird von Payen *Lignin*, die in Salpetersäure unlösliche

Cellulose genannt. Ob beide Körper (nämlich die oben erwähnte flockige Materie aus dem Kork u. die Cellulose Payen's) identisch sind, müssen erst spätere vergleichende Untersuchungen darthun.

Verdunstet man das von dem flockigen Körper gesonderte Filtrat, so scheidet sich aus demselben Korksäure in körnig krystallinischer Form ab, verunreinigt durch Oxalsäure. Durch wiederholtes Auflösen in heifsem Wasser und Erkalten lassen, erhält man die Korksäure frei von Oxalsäure und vollkommen farblos. Die Korksäure, welche nur schwierig in kaltem Wasser löslich ist, sondert sich beim Erkalten der heifsen Flüssigkeit ziemlich vollständig ab, die Oxalsäure bleibt gelöst.

Besitzt die Mutterlauge, aus welcher der erste Theil der Korksäure krystallisirt ist, eine schwer flüssige, syrupartige Beschaffenheit, so ist dies ein Zeichen, dafs dieselbe zur Erlangung einer weitern Menge Korksäure von neuem mit Salpetersäure erhitzt werden mufs. Nach einiger Zeit scheidet sich wiederum eine Quantität Korksäure aus und es bleibt eine geringe Menge einer bitterschmeckenden, gelben Mutterlauge zurück.

Eigenschaften und Zusammensetzung der Bestandtheile des Korkes und ihrer Zersetzungsproducte.

Cerin, Korkwachs. — Das Korkwachs stellt, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist, schwach gelblich gefärbte, nadelförmige Krystalle dar, die in siedendem Wasser erweichen, zusammenbacken und untersinken. In einem Glasrohr erhitzt, zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen, in empyreumatisch riechende Producte; der specifische Geruch des Acrolein's war nicht bemerkbar. Auf Platinblech erhitzt, entzündet es sich, brennt mit hell leuchtender Flamme unter Verbreitung eines nicht unangenehmen Geruchs. Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht bewirkt beim Kochen mit Korkwachs eine Veränderung seiner Farbe, ohne es zu lösen, aus der braun gefärbten Lauge scheidet sich nach Zusatz einer Säure ein sehr geringer

Niederschlag von brauner Farbe ab; Kalilauge von schwächerem spec. Gew verhält sich ebenso. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es zersetzt und in eine eigenthümliche wachsartige Säure (von der sogleich eine ausführlichere Mittheilung geschehen soll) verwandelt, welche auf der Salpetersäure schwimmt. Sehr concentrirte Salpetersäure bewirkt dieselbe Veränderung, das Product löst sich aber zum Theil in der Säure und wird durch Zusatz von Wasser daraus gefällt. Salzsäure bewirkt selbst in der Siedhitze keine bemerkbare Veränderung des Korkwachses; eben so wenig verdünnte Schwefelsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es unter Schwärzung aufgelöst und durch Wasser ein Zersetzungsproduct von schwarzbrauner Farbe gefällt.

0,300 Grm. Korkwachs bei 100° C. getrocknet, gaben 0,843 Kohlensäure und 0,295 Wasser.

0,260 Grm. 0,714 Kohlensäure und 0,246 Wasser.

Die Verbrennungen wurden, wie alle übrigen, mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt. Die procentische Zusammensetzung ist demnach:

	I.		II.
Kohlenstoff	75,63	—	75,52
Wasserstoff	10,55	—	10,49
Sauerstoff	13,82	—	13,99
	100,00	—	100,00.

Diese procentischen Werthe in Aequivalenten ausgedrückt, entsprechen in der einfachsten Form

25 C. 20 H. 3 O.

Korkstoff, Suberin, Suber. — Mit diesem Namen hat man diejenige Materie bezeichnet, welche zurückbleibt, wenn man fein geraspelten Kork nach einander mit Weingeist, Aether, Wasser und verdünnter Salzsäure so lange behandelt, bis jedes dieser Lösungsmittel nichts mehr aus demselben aufnimmt. Es bleibt dann ein röthlichgrauer Körper zurück, der die Form und physikalischen Eigenschaften des Korkes noch besitzt, auf Pla-

tinblech erhitzt, mit hellleuchtender Flamme brennt und den eigenthümlichen Geruch verbreitet, der sich beim Verbrennen des rohen Korkes zeigt. In einem Glasrohr erhitzt, giebt das Suberin empyreumatisch riechende Producte, wie der rohe Kork; beim Einäschern 0,5 pCt. Asche.

Diese Materie ist nicht rein darstellbar; sie enthält noch Korkwachs eingeschlossen, welches ihr durch blofse Digestion mit Aether und Weingeist nicht entzogen werden kann, welches sich aber nachweisen läfst, wenn man das Suberin der Einwirkung von Salpetersäure aussetzt, die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, filtrirt und die ammoniakalische Lösung mit einer Säure im Ueberschufs versetzt, die Flüssigkeit trübt sich, und nach einiger Zeit scheidet sich Cerinsäure ab. Ferner enthält das Suberin noch einen stickstoffhaltigen Körper in geringer Menge, und die in Salpetersäure unlösliche Materie (Korkcellulose).

Seine procentische Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	67,80
Wasserstoff	8,70
Stickstoff	2,30
Sauerstoff	21,20
	100,00.

Ich unternahm die Analyse dieses Körpers, um vielleicht über die Bildung der Korksäure, welche bei der Oxydation des Korkes durch Salpetersäure entsteht, einen Aufschlufs zu bekommen, allein wie unter den angegebenen Umständen zu erwarten war, ohne besondern Erfolg, wefshalb ich auch hier die ausführlichere Mittheilung über die Analyse für überflüssig erachte. Eine sichere Ableitung der Korksäure läfst sich, wenn man die procentischen Werthe auf Aequivalente erhebt, nicht ohne willkührliche Annahme folgern, obgleich es keinem Zweifel unterworfen ist, dafs sich das Suberin bei der Bildung der Korksäure wesentlich zeigt.

Cerinsäure *). — Die wachsartige, flüssige Masse von bräunlichgelber Farbe, welche sich bei der Oxydation des Korkes auf der Oberfläche der Säure abscheidet, bezeichne ich mit dem Namen Cerinsäure. Sie ist ein Product der Einwirkung der Salpetersäure auf das Korkwachs, aus dem sie auch unmittelbar dargestellt werden kann. In ihrem chemischen Verhalten schliefst sie sich den fetten Säuren an. Behandelt man reines Korkwachs in der Hitze mit Salpetersäure, so wird es nach und nach flüssig, es entwickeln sich rothe Dämpfe von salpetriger Säure, Kohlensäure, und in der von der Cerinsäure abfiltrirten Flüssigkeit lassen sich geringe Mengen von Oxalsäure nachweisen. Vergleicht man die physikalischen und chemischen Eigenschaften des wachsartigen Körpers, welcher sich durch die Oxydation des Korkes mit Salpetersäure ausgeschieden hat, mit dem unmittelbar aus dem Cerin gebildeten, so findet man eine vollkommene Uebereinstimmung, so dafs man über den Ursprung beider keinen Zweifel hegen kann. Da sich derselbe Körper auch aus Kork darstellen läfst, aus dem durch Behandlung mit Aether und Weingeist Korkwachs ausgezogen worden ist, so ist dies ein Beweis, dafs durch diese Lösungsmittel dem Kork nicht alles Cerin entzogen werden kann, und die Vermuthung wird wahrscheinlich, dafs dasselbe in Zellen eingeschlossen ist, welche die auflösende Einwirkung des Alkohols und Aethers auf dasselbe beschränken.

Die unreine Cerinsäure, wie sie aus der Darstellung hervorgeht, wird durch wiederholtes Auswaschen mit heifsem Wasser, in welchem sie, wie in kaltem, unlöslich ist, von der anhängenden Salpetersäure gereinigt; durch Auflösen in Weingeist, Filtriren und Verdunsten des Filtrats von den übrigen

*) Nicht zu verwechseln mit der Cerainsäure von Hefs, welche sich bei der Behandlung der Weizenstärke mit Salpetersäure absondert und die eine andere Zusammensetzung besitzt.

mechanischen Unreinigkeiten. Sie stellt dann eine gelbbraune, etwas durchscheinende, wachsartige Masse dar, die schon bei gelinder Wärme erweicht, und die, wenn sie alle Mittelstufen vom starren zum flüssigen Zustand passirt hat, noch unter der Siedhitze des Wassers schmilzt. Diese Eigenschaft macht eine genaue Bestimmung ihres Schmelzpunktes unmöglich; derselbe erhöht sich jedoch um etwas, in dem Verhältnifs, als die Säure Wasser verliert. Auf Platinblech erhitzt, entzündet sie sich und brennt mit hellleuchtender Flamme; in einem Glasrohr der Hitze ausgesetzt, zersetzt sie sich unter Entwickelung empyreumatischer Producte. In Ammoniak und Kalilauge ist die Cerinsäure leicht löslich und wird durch Zusatz einer Säure daraus wieder abgeschieden. Mit Salpetersäure gekocht, erleidet sie keine weitere Veränderung, eben so wenig durch Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie unter Schwärzung zerstört. Sie geht mit den Oxyden der schweren Metalle unlösliche Verbindungen ein; gegen Säuren verhält sie sich indifferent.

Im Wasserbade bei 100° C. getrocknet, verliert die Cerinsäure ihr Wasser nur sehr langsam. Nach der constanten Gewichtsgleichheit gaben 0,321 Grm. 0,758 Kohlensäure und 0,257 Wasser; 0,400 Grm. 0,940 Kohlensäure und 0,319 Wasser.

In 100 Th. sind enthalten:

	I.		II.
Kohlenstoff	64,92	—	64,65
Wasserstoff	8,72	—	8,77
Sauerstoff	26,36	—	26,58
	100,00	—	100,00.

Mit der Cerinsäure wurden zwei Bleiverbindungen dargestellt. Die eine wurde erhalten, indem man die weingeistige Lösung der Cerinsäure mit Bleizuckerlösung so lange versetzte, als ein Niederschlag entstand; die zweite durch Vermischen einer

Lösung der Cerinsäure in Ammoniak mit Bleizuckerlösung. Beide Niederschläge setzen sich leicht ab und lassen sich gut auswaschen.

Die Menge der Basis wurde in diesen Verbindungen durch Behandlung derselben mit Schwefelsäure und Entfernung der freien Schwefelsäure und Cerinsäure durch heifsen Weingeist bestimmt.

0,932 Grm. des ersten bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0,282 schwefelsaures Bleioxyd = 0,208 PbO; 1,018 Grm., 0,310 schwefelsaures Bleioxyd = 0,228 PbO. Das Atomgewicht aus der Mittelzahl beider Analysen berechnet, ist = 4841,10.

Durch die Elementaranalyse wurden erhalten aus 0,503 Grm., 0,942 Kohlensäure und 0,313 Wasser; aus 0,429 Grm., 0,803 Kohlensäure und 0,266 Wasser. Die procentische Zusammensetzung dieses Salzes ist demnach:

	I.		II.
Kohlenstoff	51,50	—	51,47
Wasserstoff	6,91	—	6,90
Sauerstoff	22,40	—	22,40
Bleioxyd	19,19	—	19,23
	100,00	—	100,00.

In dem zweiten bei 100° C. getrockneten Bleisalz wurde aus 2,033 Grm., 1,280 schwefelsaures Bleioxyd = 0,942 PbO; aus 1,274 0,800 schwefelsaures Bleioxyd = 0,587 PbO erhalten. Das Atomgewicht der Säure hieraus berechnet würde seyn = 1618,23.

In der Elementaranalyse gaben 0,614 Grm., 0,793 Kohlensäure und 0,279 Wasser; 0,526 Grm., 0,677 Kohlensäure und 0,227 Wasser.

100 Th. des Salzes enthalten:

	I.		II.
Kohlenstoff	35,50	—	35,39
Wasserstoff	4,86	—	4,80
Sauerstoff	13,36	—	13,53
Bleioxyd	46,28	—	46,28
	100,00	—	100,00.

Das Atomgewicht der Säure nach diesen Resultaten würde seyn = 1628,29. Berechnet man aus demselben nach der Analyse die absolute Anzahl der Aequivalente der Säure, so ergeben sich hieraus

14 C. 11 H. 4 O.

Das hiernach berechnete Atomgewicht ist = 1607,27. Vergleicht man diese Zahl mit 4841,10, dem Atomgewicht aus demjenigen Bleisalz, welches durch Vermischen einer alkoholischen Lösung der Cerinsäure mit Bleizucker erhalten wurde, so findet man, dafs letztere Gröfse beinahe das dreifache Product aus 1607,27 ist. Erwägt man ferner, dafs das Bleioxyd vorzugsweise die Eigenschaft besitzt, sich mit Säuren zu neutralen und basischen Verbindungen zu vereinigen, so ist es mehr als wahrscheinlich, dafs das erstere Salz ein neutrales, das letztere ein basisches Salz ist, welches auf 1 At. Säure drei At. Bleioxyd enthält, und dafs das wahre Atomgewicht der wasserfreien Säure 3 × 1607,27 = 4821,81 entspricht. Es würde dann die absolute Anzahl der Aequivalente der Säure seyn

42 C. 33 H. 12 O.

Berechnet man hieraus die procentische Zusammensetzung des neutralen Salzes, so finden sich darin

Kohlenstoff	51,63
Wasserstoff	6,61
Sauerstoff	19,33
Bleioxyd	22,43
	100,00.

Die berechnete procentische Zusammensetzung des basischen Salzes würde seyn:

Kohlenstoff	35,65
Wasserstoff	4,57
Sauerstoff	13,32
Bleioxyd	46,46
	100,00.

Berechnet man ferner aus dem Atomgewicht der wasserfreien Cerinsäure und der gefundenen procentischen Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten, die absolute Anzahl der Aequivalente dieser, so erhält man sehr nahe die Formel

42 C. 34 H. 13 O.

und es würde demnach die Cerinsäure in diesem Zustande 1 Aeq. Wasser enthalten, welches in dem neutralen Bleisalz durch 1 Aeq. Bleioxyd vertreten ist. Das Atomgewicht des Cerinsäurehydrats ist hiernach = 4934,27, und die hieraus berechnete Zusammensetzung in pCt.:

Kohlenstoff	65,06
Wasserstoff	8,58
Sauerstoff	26,36
	100,00.

Vergleicht man die relative Anzahl der Aequivalente des Korkwachses mit der Formel der wasserfreien Cerinsäure, so läfst sich, wenn das vierfache Product der ersteren genommen wird, die Bildung der letzteren aus demselben leicht nachweisen. Nach Abzug der Cerinsäure blieben Kohlenstoff und Wasserstoff übrig:

100 C.	80 H.	12 O.	Korkwachs
42 C.	33 H.	12 O.	Cerinsäure
58 C.	47 H.		

Es läfst sich aber, wie oben erwähnt, bei der Oxydation des Korkwaches mit Salpetersäure die Bildung von Kohlensäure

und Oxalsäure nachweisen, und da die Entstehung von Wasser bei diesem chemischen Prozefs nicht in Zweifel zu stellen ist, so zerfällt demnach das Korkwachs durch die Behandlung mit Salpetersäure in Cerinsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Wasser. Die Bildung anderer Producte konnte nicht aufgefunden werden.

Korkcellulose. Seines Verhaltens gegen Schwefelsäure, der Art und Weise seiner Bildung, und der hieraus hervortretenden Aehnlichkeit wegen, mit der von Payen aus der Holzfaser dargestellten Cellulose, belege ich mit diesem Namen den unlöslichen, weifsen, flockigen Körper, der nach der Behandlung des Korkes mit Salpetersäure in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Man erhält denselben rein, wenn er, nachdem die Cerinsäure abgenommen ist, mit Wasser so lange ausgewaschen wird, bis alle anhängende Säuren entfernt und durch wiederholte Digestion mit starkem Weingeist von diesem nichts mehr aufgenommen wird.

Die Korkcellulose ist unlöslich in kaltem und heifsem Wasser, Weingeist, Aether; — von concentrirter Salpetersäure und Salzsäure wird sie nicht weiter verändert, eben so wenig von kaustischem Kali und Ammoniak; — in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit Leichtigkeit, ohne Veränderung der Farbe; — auf Platinblech erhitzt, entzündet sie sich, ohne vorher zu schmelzen und brennt mit hellleuchtender Flamme; — in einem Glasrohr erhitzt, entwickelt sich empyreumatisch riechende Producte, deren Geruch nichts abweichendes von den gewöhnlichen zeigt, welche durch die trockne Destillation stickstofffreier Körper entstehen.

Die Bildung dieses Körpers bei der Oxydation des Korkes wurde schon von Chevreul bemerkt und für Holzfaser gehalten, von andern Chemikern nicht angegeben, oder übersehen. Zwei Analysen der bei 100° getrockneten Substanz gaben folgende Resultate: 0,529 Gr. lieferten 0,862 Kohlensäure u. 0,298 Wasser, 0,511 Gr., 0,835 Kohlensäure u. 0,291 Wasser.

100 Theile enthalten demnach

	I.		II.
Kohlenstoff	44,80	—	45,01
Wasserstoff	6,05	—	6,06
Sauerstoff	49,15	—	48,93
	100,00	—	100,00.

Auffallend ist die Aehnlichkeit der procentischen Zusammensetzung dieses Körpers mit der procentischen Zusammensetzung der Amylonarten, die aus der Formel $C_{12} H_{10} O_{10}$ berechnet

Kohlenstoff	44,91
Wasserstoff	6,11
Sauerstoff	48,98
	100,00

ist.

Die Beschreibung der Korksäure mit ihren Eigenschaften, welche hier noch übrig bleibt, übergehe ich, da meine Beobachtungen hierüber nicht von den früher über diesen Gegenstand gemachten abweichen.

Ueber die bei der vollständigen Zersetzung des Chromalauns durch Ammoniak eintretende und durch die chemische Masse des letztern erzeugte Metamorphose des Chromoxyds;

von *Carl Hertwig.*

Es ist bekannt, dafs, wenn man Ammoniakflüssigkeit in die Auflösung eines Chromoxydsalzes schüttet, bei vorwaltendem Ammoniak sich ein graugrüner oder graublauer Niederschlag, welcher oft einen Stich in's Violette hat, bildet und die über dem-

selben stehende Flüssigkeit durch eine Spur aufgelösten Chromoxyds schwach roth gefärbt wird. Da aber bei der auf diese Weise eingeleiteten Zersetzung des Salzes die Umwandlung des Chromoxyds in den in Ammoniakflüssigkeit löslichen Zustand nur in einem sehr geringen Grade stattfindet, so konnte man auch bisher die eigentliche Ursache und das chemische Verhalten des aufgelösten Oxyds zu Säuren nicht näher untersuchen.

Genannte in Ammoniakflüssigkeit lösliche Modification erhielt ich in einer zur nähern Prüfung hinlänglichen Quantität, dadurch, dafs ich eine Chromalaunauflösung tropfenweise zur Ammoniakflüssigkeit fügte. Bei der Gegenwart von freier Schwefelsäure in einer concentrirten Chromalaunauflösung brachte ich es dahin, dafs beim Eintropfen derselben in so viel Ammoniakflüssigkeit, dafs diese vorherrschend blieb, fast eine vollständige Auflösung erfolgte. Die näheren Verhältnisse sind im Folgenden erörtert.

Zersetzung des Chromalauns in Auflösungen von verschiedenem Wassergehalt durch Ammoniak.

Der Kürze wegen werde ich mit *A* ein Volum einer Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gew. 0,984, mit *C* ein gleiches Volum einer bei der gewöhnlichen Temperatur gesättigten Auflösung des Chromalauns und mit *W* ein eben so grofses Volum Wasser, durch *a* das in der Ammoniakflüssigkeit aufgelöste und durch *u* das Chromoxyd des Niederschlags bezeichnen.

Die Menge des aufgelösten Chromoxyds wurde erst nach einer 5—8stündigen Digestion des Niederschlags mit der Ammoniakflüssigkeit bei geschlossenem Gefäfse bestimmt.

1) Ich vermischte *C* mit 30 *W* und liefs die verdünnte Auflösung durch ein Filtrum tropfenweise zu 15 *A* laufen. Der entstandene Niederschlag war hellgrün.

$$a = 11{,}41$$
$$u = 88{,}59.$$

5 *A* in C + 30 *W* getropft gab einen dunkelgrünen Niederschlag und es war

$a = 11,12$
$u = 88,88.$

Die über den Niederschlägen stehende Flüssigkeit war farblos.

2) *C* + 20 *W* in 5 *A* getropft gab

$a = 20,52$
$u = 79,48.$

5 *A* in *C* + 30 *W* getropft erhielt ich

$a = 12,43$
$u = 87,57.$

C + 20 *W* in 10 *A* gab

$a = 58,93$
$u = 41,07$

Ich liefs die Auflösung *C* + 20 *W* in einem continuirlichen ohngefähr 1''' dicken Strom durch einen Trichter in 10 *A* laufen; es war

$a = 46,23$
$u = 53,77.$

3) Beim Eintröpfeln von *C* + 10 *W* in 5 *A* war

$a = 25$
$u = 75.$

C + 10 *W* in 10 *A* getropft, gab

$a = 60$
$u = 40.$

4) Beim Eintropfen von *C* in *A* war $u = 76,51$
$a = 23,49$

„ „ „ *C* „ 5 *A* „ $u = 49,37$
$a = 50,63.$

Beim Eintröpfeln von 5 *A* in *C* war $u = 97,70$
$a = 2,30$

„ „ „ *C* „ 10 *A* „ $u = 39,13$
$a = 60,87.$

Hieraus ist ersichtlich, dafs bei einer noch gröfseren Ammoniakmenge die Auflösung des Chromoxyds vollständig stattfinden würde.

5) Die Umwandlung des Chromoxyds in seine in Ammoniak auflösliche Modification wird sehr gesteigert, wenn zu der gesättigten Chromalaunauflösung Schwefelsäure geschüttet wird; denn die Mischung von $C + \frac{1}{4}$ Vol. concentrirter englischer Schwefelsäure in 5 A getropft, gab

$$a = 40{,}39$$
$$u = 59{,}61.$$

Wenn man hierbei berücksichtigt, dafs der gröfste Theil des Ammoniaks durch die Verbindung mit Schwefelsäure aufser Wirkung gesetzt wird, so ist leicht einzusehen, dafs durch die noch bleibende Ammoniakmenge allein 40,39 pCt. Chromoxyd nicht hätten aufgelöst werden können. Jedoch ist es weniger das schon gebildete schwefelsaure Ammoniak, welches der Wirkung des freien Ammoniaks zu Hülfe kommt, sondern wohl vielmehr die Einwirkung der Schwefelsäure und des Ammoniaks auf das Chromoxyd im Moment ihrer Verbindung. Diefs scheint mir aus der Thatsache zu folgen, dafs die Menge des aufgelösten Chromoxyds geringer ist, wenn man zuerst die Schwefelsäure und dann die Doppelsalzauflösung zur Ammoniakflüssigkeit schüttet. In diesem Falle war beim Einschütten der angegebenen Menge Schwefelsäure, also beim Eintropfen von C in $(5\ A + \frac{1}{4}$ Vol. concentrirter Schwefelsäure),

$$a = 30{,}62$$
$$u = 69{,}38.$$

Am auffallendsten zeigt sich die Wirkung der freien Schwefelsäure, wenn man die Mischung von 1 Volum derselben mit C im Sandbade so lange erwärmt, als Wasser fortgeht und sie nach dem Erkalten zur Ammoniakflüssigkeit giefst. Beim Eintropfen von 1 Volum derselben in 10 A, wobei die Temperatur

der Flüssigkeit auf 50° C stieg, ging das Chromoxyd fast vollständig in die auflösliche Modification über und obgleich beim Erkalten der dunkelrothen Auflösung der Niederschlag etwas zunahm, so war doch noch $a = 81{,}18$ pCt. Die Ammoniakflüssigkeit war in dem Maafse mit Chromoxyd gesättigt, dafs schon ein geringer Wasserzusatz eine theilweise Ausscheidung desselben bewirkte.

Nähere Erörterung der Wirkungsweise des Ammoniaks in den angeführten Erscheinungen und chemisches Verhalten des modificirten Chromoxyds zu Säuren.

Schon bei einer allgemeinen Betrachtung der in den vorigen Versuchen stattfindenden Erscheinungen zeigt sich, dafs der veränderte Aggregatzustand des Chromoxyds nicht allein der Affinität desselben zum Ammoniak zugeschrieben werden kann; aber eben so wenig kann man die Auflösung als eine nur mechanische Vertheilung des Oxyds in der Ammoniakflüssigkeit ansehen, denn dieses hat, wie ich weiter unten anführen werde, ganz andere chemische Eigenschaften. Vielmehr ist hier eine innige Wechselwirkung der Affinität und Cohäsionskraft vorhanden; beide Kräfte in ihrer Vereinigung stellen so zu sagen in ihrem Schaffen die vollendetere höher organisirte Einheit im allgemeinen Naturprocefs dar, eine Einheit, die in der Isomerie sich manifestirt. Die Auflösung des Chromoxyds in der Ammoniakflüssigkeit kann nicht mit der eines Salzes in Wasser verglichen werden, denn das Sättigungsvermögen der Ammoniakflüssigkeit für das Chromoxyd hängt bei übrigens gleichem Ammoniakgehalt der erstern ganz von der chemischen Constitution des letztern ab, und verändert sich mit dieser; andererseits ist aber auch die Veränderung dieses Oxyds eine von der Menge und Wirkungsweise des Ammoniaks abhängige Function. Diefs erhellt noch mehr, wenn man die Wirkungsart des Ammoniaks einer nähern Betrachtung unterwirft.

Wenn man die Chromalaunauflösung in Ammoniakflüssigkeit schüttet, so dafs letzteres im Ueberschufs vorhanden ist, so wirkt vom Anfang der Zersetzung an das Ammoniak auf eine bestimmte Weise auf das sich ausscheidende Chromoxyd.

Bezeichnet man die Menge des schwefelsauren Chromoxyds, welches der hier in Betracht kommende Theil des Chromalauns ist, mit M, die Chromoxyd- und Schwefelsäure-Menge mit c und s, ferner die Menge des Ammoniaks mit M', den darin mit s sich verbindenden Theil mit a und $M'-a$ durch m, so ist $M = c + s$ und $M' = m + a$.

Würden nun M und M' auf Einmal auf einander wirken, so würde auch der chemische Procefs momentan vollendet seyn, aber nach diesem noch die Wirkung von m auf c fortdauern.

Wirkt aber M allmählig auf M', stellt man sich also M in n gleiche Theile getheilt vor und diese nach einander in gleichen Zeitabschnitten auf M' wirkend, so tritt eine fortschreitende Zersetzung des Chromoxydsalzes ein. Im ersten Zeittheil verbindet sich bei der Einwirkung von $\frac{M}{n}$ auf M', $\frac{s}{n}$ mit $\frac{a}{n}$.

Demnach wirkt im 1ten Zeitraum auf $\frac{c}{n}$ die Masse $M' - \frac{a}{n}$

im 2ten Zeitabschnitt auf $2.\frac{c}{n}$ die Masse $M' - 2.\frac{a}{n}$,

» 3ten » » $3.\frac{c}{n}$ » » $M' - 3.\frac{a}{n}$,

» 4ten » » $4.\frac{c}{n}$ » » $M' - 4.\frac{a}{n}$,

. . . .

» nten » » $n.\frac{c}{n}$ » » $M' - n.\frac{a}{n}$.

Hieraus folgt zunächst, dafs, während die Menge des bei der Zersetzung ausgeschiedenen Chromoxyds in einer arithmetischen Reihe zunimmt, die wirkende Masse des Ammoniaks in einer solchen abnimmt. Vernachlässigt man nun a als eine kleine Gröfse in Vergleich zu M' — vorausgesetzt, dafs M' einen grofsen Zahlenwerth hat —, so ergiebt sich, dafs die im Anfang der Zersetzung des Salzes ausgeschiedene Menge Chromoxyd $= \frac{c}{n}$ einer $n$mal gröfseren Masse und somit also einer $n$mal gröfseren Wirkung des Ammoniaks ausgesetzt ist, als die Masse c nach vollendetem Zersetzungsprocefs. Ist nun n sehr grofs, so hat man die Erscheinung, welche sich beim Eintropfen der Chromalaunauflösung in die Ammoniakflüssigkeit zeigt, wobei also das Ammoniak in maximo auf das Chromoxyd wirkt; dagegen ist die Wirkung geringer, wenn die Doppelsalzauflösung in einem continuirlichen Strahl in A geschüttet wird (s. S. 300. sub 2.), denn dann hat n einen mittleren Werth; endlich ist die Wirkung während des Zersetzungsprocefses ganz gering, wenn $n = 1$ ist.

Es ist also die chemische Masse des Ammoniaks, durch welche die Veränderungen des aus dem Salze ausgeschiedenen Chromoxyds bedingt sind.

Ferner ist die chemische Masse auf eine doppelte Weise thätig: einmal während des Zersetzungsprocesses im status nascens, und so ist die Wirkung eine mehr momentane; und zweitens nach vollendeter Zersetzung, durch eine anhaltende Wirkung. Hierin möchte der Unterschied begründet seyn, welcher sich in den oben angeführten Versuchen beim Zusammenschütten gezeigt hat; denn beim Eintropfen der Ammoniakflüssigkeit fällt die Wirkung derselben (als chemische Masse) im status nascens ganz weg, und es bleibt nur die nach der Zersetzung.

Im Vorhergehenden ist der Einflufs des Wassers unberücksicht gelassen worden. Es erleidet wohl keinen Zweifel, dafs

eine gewisse Menge Wasser als vermittelndes Glied bei den erwähnten Erscheinungen unbedingt erforderlich ist, und es möchte die gröfste Auflösbarkeit des Chromoxyds dann eintreten, wenn die angewandte Ammoniakflüssigkeit vollkommen mit Ammoniak gesättigt ist. Ein weiterer Zusatz von Wasser wirkt vermöge seines unbefriedigten Absorptionsvermögens dem Vermögen des Ammoniaks, die chemische Constitution des Chromoxyds zu verändern, entgegen. Die chemische Masse des Wassers und die des Ammoniaks treten hier als entgegengesetzte, sich aufhebende Kräfte auf.

Was die chemische Veränderung des Chromoxyds anbelangt, welche unter dem Einflufs des Ammoniaks hervortritt, so kann man sich von dieser durch folgende Versuche überzeugen.

Schüttet man in ein Reagenzglas *C*, in ein zweites *A* und tropft hierauf in das erstere *A*, in das letztere *C*, so erzeugt sich im ersteren Falle ein *hellgrüner*, im letzteren ein *grauvioletter* Niederschlag (da die Ammoniakflüssigkeit leichter als die Chromalaunauflösung ist, so mufs man diese während des Eintröpfelns der ersteren schütteln). Löst man die Niederschläge in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure sogleich auf, so sind die Auflösungen beider violett, und werden wie die Chromalaunauflösung beim Kochen grün. Läfst man sie aber mit der Ammoniakflüssigkeit, nachdem man sie durch Schütteln in derselben gehörig vertheilt hat, 2 bis 3 Tage in den verkorkten Reagenzgläsern stehen, so zeigen sie nun ein verschiedenes Verhalten zu Säuren.

Der grüne Niederschlag hat sich in seiner Farbe fast gar nicht verändert, der andere hingegen ist rein violett geworden und hat sich etwas in der Ammoniakflüssigkeit aufgelöst, so dafs diese roth gefärbt ist.

Die Auflösung des grünen Niederschlags in Schwefelsäure ist violett und wird beim Kochen grün. Setzt man zu derselben

so viel Ammoniak, dafs sich die auflösliche basische Verbindung bildet, so wird sie *grasgrün*, bei vermehrtem Zusatz von Ammoniak bildet sich eine grüne unauflösliche basische Verbindung und endlich das grüne Hydrat des Oxyds.

Beim Zusatz von phosphorsaurem Natron erhält man einen grünen Niederschlag. Die chemische Beschaffenheit dieses Chromoxyds entspricht also ganz der des im Chromalaun enthaltenen.

Die auflöslich basische Verbindung wird bei der gewöhnlichen Temperatur durch eine bedeutende Menge Wasser noch nicht zersetzt, und ist diese so grofs, dafs sich ein Niederschlag bildet, so ist er *grün*.

Die Auflösung des violetten Niederschlags in Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure ist *weinroth* und wird beim Kochen nicht grün, sondern violett oder blau, je nachdem die Umwandlung mehr oder weniger vollständig stattgefunden hat.

Beim Zusatz von Ammoniak zu der rothen Auflösung bildet sich eine auflösliche basische Verbindung, ohne dafs sich jedoch die Farbe der Flüssigkeit verändert; die unauflösliche basische Verbindung, sowie das Hydrat des Chromoxyds sind *violett*. Die auflösliche basische Verbindung wird schon bei einem geringen Wasserzusatz zersetzt, indem sich ein rosenrother Niederschlag bildet. Setzt man zu der auflöslichen basischen Verbindung phosphorsaures Natron, so erhält man einen violetten Niederschlag, welcher beim Kochen grün wird. Kohlensaures Natron giebt in der weinrothen Auflösung des schwefelsauren Chromoxyds im Anfang keinen Niederschlag, aber nach einiger Zeit scheidet sich eine dunkelviolette Verbindung aus.

Setzt man zu der durch Kochen des rothen schwefelsauren Chromoxyds entstandenen blauen Auflösung, nach dem Erkalten derselben, Ammoniak, so bildet sich eine blaue auflösliche basische Verbindung, in welcher phosphorsaures Natron einen grau-

blauen Niederschlag giebt; das unauflösliche basische schwefelsaure Chromoxyd, so wie das Oxydhydrat sind blau.

Die Umwandlung des *grauvioletten* Niederschlags in den violetten findet bei einer gröfseren Ammoniakmenge schneller Statt; jedoch erleidet dann auch der grüne Niederschlag, wiewohl sehr langsam, eine Metamorphose; so zeigte z. B. der Niederschlag, welcher sich beim Eintropfen von *C* in 2 *A* bildete, schon nach Verlauf von einigen Stunden die erwähnten Eigenschaften, und der grüne Niederschlag hatte einen Stich in's Violette.

Hieraus geht also hervor, dafs mit der Verschiedenheit der Einwirkung des Ammoniaks auf die Chromalaunauflösung sich auch die chemische Constitution des ausgeschiedenen Chromoxyds verändert.

Die von dem violetten Niederschlage angeführten Erscheinungen zeigen sich in noch gröfserer Reinheit an dem in der Ammoniakflüssigkeit aufgelösten Chromoxyd, an welchem die Metamorphose in ihrer Vollendung auftritt.

Aber alle diese Veränderungen des Chromoxyds finden nur bei Gegenwart von Ammoniak und zwar desselben als chemische Masse Statt, und verschwinden mehr oder weniger vollständig bei Entfernung desselben. Denn filtrirt man die Niederschläge (die grünen und violetten) von der Ammoniakflüssigkeit ab, wäscht sie mit Wasser aus und trocknet sie, so ist die Auflösung des *grünen Niederschlags* in Schwefelsäure *grün*, die des *violetten* zwar *violett* oder *blau*, beim Kochen jedoch wird sie ebenfalls *grün*. Ebenso wird der unausgewaschene und noch nicht von der Ammoniakflüssigkeit getrennte violette Niederschlag nach dem Kochen nicht mit rother, sondern violetter Farbe in Schwefelsäure aufgelöst und die Auflösung wird durch Kochen grün.

Läfst man die Auflösung des Chromoxyds in Ammoniak-

flüssigkeit in einem offenen Gefäſse stehen, so scheidet sich mit der Verflüchtigung des Ammoniaks ein violetter Niederschlag aus, dessen Auflösung in Schwefelsäure violett ist und durch Kochen ebenfalls grün wird.

In Betreff der Niederschläge ist noch zu bemerken, daſs sie nicht nur Verbindungen von Chromoxyd mit Wasser sind, sondern auch Ammoniak enthalten, welches selbst durch längeres Auswaschen mit kochendem Wasser nicht daraus entfernt werden kann, aber bei Behandlung mit Kali sich deutlich zu erkennen giebt.

Chemische Untersuchung zweier Mineralwasser der Insel Java;

von Dr. *R. Fresenius*,
Assistent am chemischen Laboratorium zu Gieſsen.

Von Herrn *Dr. med.* Krebs aus Weilburg, welcher sich längere Zeit in Java aufgehalten hat, vor einiger Zeit nach Deutschland zurückkehrte und jetzt wieder nach Java abgereist ist, wurde das Wasser von zwei verschiedenen Mineralquellen der genannten Insel mitgebracht, Herrn Prof. Liebig zur Untersuchung eingeschickt und von diesem mir zur Analyse übergeben. — Ich erhielt jede Sorte in vier deutschen Mineralwasserkrügen, welche wohl verkorkt, übersiegelt, mit Leinwand überbunden und verpicht waren. Das Wasser aller Krüge war unverdorben. Vier trugen die Aufschrift *Warm-Water*, die übrigen waren *Zout-Water* bezeichnet. — Die Mittheilungen über die topographischen Verhältnisse der Quellen, über die Art des Ausflieſsens, die Beschaffenheit des Bodens, aus dem sie entspringen u. s. w. entnehme ich den mir durch Herrn *Dr.* Krebs zugekommenen Notizen.

I. Warme Quellen zu Platungan.

Der Name des Ortes, wo sich die genannten Quellen befinden, hat seinen Ursprung von einer sehr bedeutenden, in geringer Entfernung von der gröfsten und wärmsten Mineralwasserquelle entspringenden Erdölquelle, deren Oel in der malayschen Sprache »Mienjak Latung« genannt wird. Die Umgebung bildet ein kleines, von niederen Gebirgen rings umschlossenes Thal, welches von einem nicht unbedeutenden Bergstrom durchschnitten wird und am Fufse des Diënggebirges gelegen ist. Letzteres erhebt sich mehr als 6000 Fufs über die Meeresfläche und ist des auf ihm befindlichen bekannten Todesthales und anderer Naturmerkwürdigkeiten halber berühmt. Das Thal, in dem die Mineralquellen entspringen, liegt 2600 Pariser Fufs über der Meeresfläche, seine mittlere Temperatur ist 73° Fahr. Die Vegetation des thonigen Bodens, in dessen Formation der Trachyt vorherrscht, ist reich und vereinigt die Gewächse des tropischen und gemäfsigten Klima's, wie diefs in gleicher Höhe über der Meeresfläche in tropischen Gegenden meistens gefunden wird. Die Quelle, von welcher das eingeschickte Mineralwasser (Warm-Water) genommen wurde, liegt 120 Fufs seitwärts von dem erwähnten Bergstrom, 100 Fufs von der gleichfalls angeführten Erdölquelle entfernt. Sie entspringt in einer 5 Fufs tiefen Höhle unter zwei grofsen Trachytfelsen und ist von einer bedeutenden Quantität Kohlensäure begleitet, welche aufserdem in einer Entfernung von 1½ Fufs neben der Quelle aus einer Spaltöffnung in reichlicher Menge hervordringt. Die Temperatur der Quelle beträgt 112° Fahr.; die Quantität des ausfliefsenden Wassers etwas mehr als einen Cubikfufs in der Minute. Das Wasser ist blaugrünlich von Farbe, im Glase jedoch klar. Es wirft ohne Unterlafs ockergelbe Flocken nach oben, welche sich auf der Oberfläche des Wassers sammeln und eine schwarze, gallertartige Haut bilden. Alle Substanzen, wel-

che sich in dem Wasser befinden, die ganze Höhle, in der es entspringt, die Steine unter welchen es hervorquillt, sind mit dieser gelben klebrigen Substanz überzogen. Herr *Dr.* Krebs bemerkt, dafs sie Baregine zu seyn scheine. Von dem frisch geschöpften Wasser gibt er an, dafs es sich fettig anfühle und mit einer öligen Haut bedeckt sey, welche Eigenschaften von den ganz dicht bei der Mineralwasserquelle befindlichen Erdölquellen herzurühren schienen. Den Geschmack des Wassers bezeichnet er als stark alkalisch, etwas salzig, wenig adstringirend. Beim Einschenken soll es stark perlen, mit Säuren vermischt aufbrausen.

Eine den Notizen des Herrn *Dr.* Krebs beigefügte, wie es scheint auf Java ausgeführte chemische Analyse giebt in 100 Th. folgende Bestandtheile des Wassers an:

Freie Kohlensäure	0,2839
Doppelt kohlensaures Natron	0,1393
» » Magnesia	0,0494
» » Kalk	0,0554
» » Eisenoxydul in Verbindung mit Thonerde	0,0256
Doppelt kohlensaures Manganoxydul	0,0016
Kieselsäure	0,0086
Chlornatrium in Verbindung mit Chlormagnesium	0,3390
Jodnatrium mit Bromnatrium	0,0086.

Das Wasser, wie ich es aus den Krügen nahm, war klar, geruchlos, von alkalischem, süfslichem, schwach salzigem Geschmack und alkalischer Reaction. Es perlte beim Herausgiefsen nicht, bei dem Oeffnen der Krüge war keine Gasentbindung bemerkbar. Beim Stehen an der Luft trübte es sich, beim Erhitzen setzte es einen reichlichen weifsen Niederschlag ab. Sein

spec. Gew. ist 1,00349. — Die qualitative Analyse bestätigte das Vorhandenseyn der durch die erwähnte, früher ausgeführte Untersuchung, nachgewiesenen Bestandtheile im Allgemeinen. Aufser den angeführten Substanzen enthält das Wasser Chlorkalium und eine Spur schwefelsaures Kali. — Chlormagnesium ist nicht zugegen.

Die quantitative Analyse gestaltete sich ziemlich einfach, wie dies bei alkalischen Mineralwassern meistens der Fall ist. Durch Abdampfen zur Trockne wurde aller Kalk, alle Magnesia, Eisen, Mangan, Thonerde und Kieselerde in unlösliche Verbindungen übergeführt, so dafs beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser nur die alkalischen Salze in Lösung kamen. Die Bestimmung des Chlors und Kalis geschah auf die gewöhnliche Weise, die Menge des kohlensauren Natrons ergab sich aus der Differenz des Gewichtes zwischen der Totalquantität der alkalischen Salze und der Summe des Chlorkaliums und Chlornatriums, welches letztere aus dem Chlor mit Leichtigkeit zu bestimmen war. — Die Analyse des unlöslichen Rückstandes war ebenfalls einfach, der Kalk wurde mit oxalsaurem Ammoniak, die Magnesia als basisch phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt, Eisen und Kieselerde wie gewöhnlich bestimmt.

1. *Bestimmung des Totalquantums der fixen Bestandtheile.*

Durch Abdampfen des Wassers zur Trockne und scharfes Trocknen des Rückstandes wurden erhalten:

aus 222,68 Grm. Wasser 0,9955 = 0,4470 pCt.

2. *Bestimmung des Totalquantums der alkalischen Salze.*

Durch Ausziehen des Rückstandes mit Wasser und Abdampfen der Lösung zur Trockne wurde erhalten:

1) aus 222,68 Grm. Wasser 0,797 = 0,3579 pCt.
2) „ „ „ „ 0,796 = 0,3575 „
Mittel = 0,3577 „

3. *Bestimmung des Chlors.*

1) 111,34 Grm. Wasser gaben Chlorsilber 0,8700, entsprechend Chlor 0,214629 = ... 0,1927 pCt.

2) 111,34 Grm. Wasser gaben Chlorsilber 0,8735, entsprechend Chlor 0,21549 = ... 0,1935 „

0,1931 „

4. *Bestimmung des Chlorkaliums.*

Der Rückstand von 2 wurde mit Salzsäure neutralisirt, in Weingeist gelöst und Platinchlorid zugesetzt. 445,36 Grm. Wasser lieferten 0,1376 Kaliumplatinchlorid, entsprechend Chlorkalium 0,042056 = 0,00945 pCt., welche enthalten 0,00448 Chlor.

5. *Bestimmung des Chlornatriums.*

Nach 3. sind in 100 Th. Wasser enthalten 0,19310 Chlor.
Nach 4. ist davon an Kalium gebunden . 0,00448 „

In Verbindung mit Natrium ist sonach 0,18862 „
entsprechend Chlornatrium 0,31254 pCt.

6. *Bestimmung des kohlensauren Natrons.*

Nach 2. liefern 100 Th. Wasser alkalische Salze 0,35770
„ 4. „ „ „ „ Chlorkalium 0,00945
„ 5. „ „ „ „ Chlornatrium 0,31254

in Summa 0,32199

Bleibt für kohlensaures Natron 0,03571 pCt.
entsprechend 0,05012 Bicarbonat.

7. *Bestimmung des Kalks.*

445,36 Grm. Wasser gaben 0,184 kohlensauren Kalk = 0,04133 pCt., entsprechend 0,05936 Bicarbonat.

8. *Bestimmung der Bittererde.*

445,36 Grm. Wasser gaben 0,193 phosphorsaure Bittererde,

entsprechend 0,146506 kohlensaurer Bittererde = 0,03292 pCt., entsprechend 0,04992 Bicarbonat.

9. Bestimmung des Eisens.

445,36 Grm.	Wasser gaben Eisenoxyd	0,0062	=	0,00139	pCt.
556,70 „	„ „ „	0,0085	=	0,00152	„
		Mittel	=	0,00145	„

entsprechend 0,00294 doppelt kohlensauren Eisenoxyduls.

10. Bestimmung der Kieselsäure.

445,36 Grm. Wasser gaben Kieselsäure 0,0655 = 0,01471 pCt.

11. Vergleichung der durch Abdampfen des Wassers gefundenen Gewichtsmenge fixer Bestandtheile mit der durch Addition der einzelnen erhaltenen Summe als Controle.

Nach 1. liefern 100 Th. Wasser fixen Rückstand 0,44700

100 Th. Wasser liefern	Chlorkalium . . .	0,00945
	Chlornatrium . .	0,31254
	Kohlens. Natron .	0,03571
	Kohlensauren Kalk.	0,04133
	Kohlens. Bittererde	0,03292
	Eisenoxyd . . .	0,00145
	Kieselsäure . . .	0,01471
	in Summa	0,44811.

*12. Zusammenstellung *).*

I. 100 Gewichtstheile Mineralwasser (Warm-Water) enthalten:

*) Die freie Kohlensäure kann nur an der Quelle selbst bestimmt werden, die Menge des Jodnatriums ist so gering, dafs man beim Vermischen der höchst concentrirten, mit etwas Stärkekleister versetzten Lösung der alkalischen Salze (2) mit Chlorwasser oder Salpetersäure eben noch eine schwach violette Färbung der Flüssigkeit wahrnimmt, woraus sich ergiebt, dafs der Jodgehalt in der oben mitgetheilten, in Java ausgeführten Analyse wenigstens um das 80—100fache zu hoch

Freie Kohlensäure.

Doppelt kohlensaures Natron	. . . .	0,05012
» kohlensaure Magnesia	. . . .	0,04992
» kohlensauren Kalk	. . . .	0,05936
» kohlensaures Eisenoxydul	. . . . . .	0,00294
» » Manganoxydul, Spuren.		
Schwefelsaures Kali, Spuren.		
Chlorkalium	. . . .	0,00945
Chlornatrium	. . . .	0,31254
Jodnatrium in sehr geringer Menge.		
Bromnatrium, Spuren.		
Thonerde, Spuren.		
Kieselsäure	. . . .	0,01471
	Summe der Bestandtheile	0,49904.

II. 1 ℔ Mineralwasser = 16 Unzen = 7680 Gran enthält:

Doppelt kohlensaures Natron	. . .	3,849216	Gran.
» kohlensaure Magnesia	. .	3,833856	»
» kohlensauren Kalk	. . .	4,558848	»
» kohlensaures Eisenoxydul	.	0,225792	»
Chlorkalium	. . . .	0,725760	»
Chlornatrium	. . . .	24,003072	»
Kieselsäure	. . . .	1,129728	»
	Zusammen	38,326272	»

angegeben ist. — Da mir die Methode, nach welcher die genannte Analyse ausgeführt wurde, nicht mitgetheilt worden ist, so bin ich natürlicherweise nicht im Stande, die Ursache dieser zu berichtigenden Angabe über die Menge des Jodnatriums, sowie den Grund, warum in jener Analyse im Verhältnifs zu der meinigen mehr als die zweifache Menge doppelt kohlensauren Natrons, und mehr als die 8fache Quantität doppelt kohlensauren Eisenoxyduls gefunden wurde, mit Sicherheit anzugeben. Die in der früheren Analyse angegebenen Mengen von Chlornatrium, sowie von den alkalisch erdigen Bicarbonaten stimmen mit den von mir gefundenen mehr oder weniger überein.

II. Kalte Quelle zu Tambangan.

Dieselbe befindet sich nördlich vom Diënggebirge, 12 englische Meilen von den warmen Quellen zu Platungan entfernt. Der Boden ist ebenfalls thonig, die Gebirgsart scheint eher zu vorherrschender Granitformation, als zu der des Trachyts hinzuneigen. Die Gegend, in welcher die Quelle entspringt, ist sehr wasserreich und liefert unübertreffliches gewöhnliches Trinkwasser. Sie war früher eine grofse Wildnifs und wird erst seit einigen Jahren angebaut. Die Mineralquelle selbst, welche erst am Ende des Jahres 1840 von Herrn Dr. Krebs aufgefunden worden ist, liefert ziemlich viel Wasser, ihre Temperatur ist etwas niedriger als die der Luft, ihr Wasser ist hell und von sehr salzigem Geschmack. Eine genaue chemische Untersuchung derselben war bisher noch nicht angestellt worden.

Das Wasser, wie ich es aus den Krügen nahm, hatte einen schwachen, an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch, beim Ausgiefsen perlte es nicht; seine Reaction war schwach alkalisch, sein Geschmack in hohem Grade salzig, mit eigenthümlichem süfslichem Nachgeschmack. Beim Erwärmen und Kochen blieb es vollkommen klar; die Reaction des gekochten Wassers war wie die des ungekochten. Sein spec. Gew. ist 1,0105.

Durch die qualitative Analyse wurde die Anwesenheit folgender Basen dargethan: Kalk, Bittererde, Kali, Natron, Ammoniak. An Säuren und sie vertretenden elektronegativen Körpern enthält das Wasser Chlor, Jod, Brom, Kieselsäure und Spuren von Schwefelsäure. Schwefelwasserstoff konnte durch Metallsalze nicht nachgewiesen werden. Die Menge des Jods ist so bedeutend, dafs beim Vermischen des nicht eingedampften Mineralwassers mit Stärkekleister und etwas Chlorwasser die Flüssigkeit alsobald eine tief indigblaue Farbe annimmt.

Was die quantitative Analyse betrifft, so bestimmte ich den Kalk und die Bittererde nach der bei der Analyse des Warmwaters

angegebenen Weise. Die Abscheidung der alkalischen Erden behufs der Bestimmung der Alkalien geschah in der Art, dafs die Bittererde mit kaustischem Baryt niedergeschlagen, der Kalk nebst dem Barytüberschufs aber durch kohlensaures Ammoniak ausgefällt wurde. Das Jod wurde als Palladiumjodür niedergeschlagen und gewogen, welcher Methode nach meinem Dafürhalten vor allen andern Bestimmungsweisen unbedingt der Vorzug gebührt. — Das Weitere ergiebt sich aus den folgenden Zahlenangaben von selbst.

1. *Bestimmung des Totalquantums der fixen Bestandtheile.*

224,33 Grm. gaben durch Abdampfen und scharfes Trocknen des Rückstandes 3,290 Grm. entsprechend 1,466 pCt.

2. *Bestimmung des Totalquantums der alkalischen Salze.*

448,66 Grm. gaben 5,785 Grm. Rückstand = 1,289 pCt.

3. *Bestimmung des Chlorkaliums.*

448,66 Grm. gaben 0,927 Kaliumplatinchlorid = 0,2833 Chlorkalium, entsprechend 0,0631 pCt.

4. *Bestimmung des Chlornatriums.*

Nach 2. ist die Summe des Chlornatriums und Chlorkaliums	1,289 pCt.
Nach 3. beträgt das Chlorkalium	0,063 „
bleibt für Chlornatrium	1,226 „

5. *Bestimmung des Chlorcalciums.*

224,33 Grm. gaben 0,1250 kohlensauren Kalk, entsprechend 0,138 Chlorcalcium = 0,0615 pCt.

6. *Bestimmung der Gesammtmenge des Magnesiums.*

224,33 Grm. gaben 0,1440 phosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,03236 Magnesium = 0,0143 pCt.

7. *Bestimmung des Jodmagnesiums.*

Das Wasser wurde mit Chlorpalladium im Ueberschufs versetzt, die Flüssigkeit erwärmt, 24 Stunden stehen gelassen, als-

dann von dem entstandenen Niederschlag von Palladiumjodür abfiltrirt, dieser ausgewaschen und vorsichtig getrocknet.

1) 224,33 Grm. lieferten	. . . . . .	0,0152
2) » » »	. . . . . .	0,0146
3) » » »	. . . . . .	0,0170
	Im Mittel	0,0156,

entsprechend 0,01097 Jod = 0,00489 pCt., welche gebunden sind an 0,00049 Magnesium. In 100 Th. sind demnach enthalten 0,00538 Jodmagnesium.

8. Bestimmung des Chlormagnesiums.

Nach 6. beträgt das Totalquantum des Magnesiums 0,01430 pCt.,

davon sind gebunden an Jod nach 7	0,00049
folglich an Chlor	0,01381
in Summa	0,01430 »

demnach enthalten 100 Th. Mineralwasser an Chlormagnesium 0,05253.

9. Bestimmung der Kieselsäure.

224,33 Grm. gaben 0,0055 Kieselsäure = 0,0024 pCt.

10. Bestimmung des Chlors und Jods zusammen.

112,165 Grm. gaben 3,9115 Silberniederschlag, d. i. in 100 Th. 3,487.

11. Vergleichung des direkt gefundenen Chlor- und Jodsilbers mit dem den einzeln bestimmten Chlormetallen und dem Jodmagnesium entsprechenden als Controle.

Das Jodmagnesium	entspricht	Jodsilber	0,00907
» Chlormagnesium	»	Chlorsilber	0,17360
» Chlorkalium	»	»	0,15790
» Chlornatrium	»	»	2,99856
» Chlorkalium	»	»	0,12120
		zusammen	3,46033.

Gefundene Menge des Silberniederschlags 3,48700.

Berechnet man das Chlornatrium aus dem Silberniederschlag, so findet man 1,2369 pCt. Nach 4. wurde gefunden 1,226 pCt.

12. Zusammenstellung.

I. 100 Gewichtstheile Mineralwasser (Zout-Water) enthalten:

Chlornatrium	1,23690
Chlorkalium	0,06310
Chlorammonium, Spuren.	
Chlormagnesium	0,05253
Chlorcalcium	0,06150
Schwefelsaurer Kalk, Spuren.	
Jodmagnesium	0,00538
Brommagnesium in sehr geringer Menge.	
Kieselerde	0,00240
Summe der Bestandtheile	1,42181.

II. Ein Pfund = 16 Unzen = 7680 Gran enthält:

Chlornatrium	94,993920
Chlorkalium	4,846080
Chlormagnesium	4,034304
Chlorcalcium	4,723200
Jodmagnesium	0,413184
Kieselerde	0,184320
	109,195008.

Analyse des Bitterwassers von Birmenstorf im Canton Aargau;

von Dr. *P. Bolley* in Aarau.

Vor einiger Zeit habe ich in v. Leonhard's Jahrbuch der Mineralogie *) über ein bisher ganz unbeachtet gebliebenes, durch

*) Siehe Jahrgang 1841 pag. 631.

Reichhaltigkeit und reine schöne Ausgeschiedenheit der Substanz selbst ausgezeichnetes Bittersalzlager im aargauischen Jura berichtet. Aus dieser geologischen Notiz wiederhole ich hier nur; dafs das Bittersalz in Schnüren und Adern von oft ½" — 1" Breite, in einem harten, körnigen Gypse, der durch Schachtbau am Petersberg bei Birmenstorf ausgegraben wird, vorkommt. Die Schachte, deren mehrere sind, haben eine Tiefe von 120 bis 160', es sind in einem derselben schon über 50' durchsunken, in welchen die das Bittersalz führenden Gypse getroffen wurden.

Seit durch das Bekanntwerden des Vorkommens von Bittersalz, sich den Gypsgruben die öffentliche Aufmerksamkeit mehr zuwandte, ist es weiterem eifrigen Graben gelungen, den Schacht in Tiefen hinabzuführen, wo aus den Spalten des Gesteins klares Wasser hervordrang. In einer der Gypsgruben, der südwestlichen, tiefsten fand man an mehreren Stellen Wasser ausquellend, und alle diese Wasser hatten auffallend bittern Geschmack. Es war in diesem Frühjahr, als sich diese Wasser zeigten; die chemische Untersuchung wurde so lange verschoben, bis durch einen längeren Zeitraum — diese letzten trocknen Sommermonate hindurch — beobachtet worden war, ob die Wassermenge nicht sehr abnehme, oder dasselbe vielleicht als Tagwasser, das rasch hinabdringend, von dem Salz löste, ganz verschwinde; und ob ferner der Gehalt an festen Bestandtheilen sich nicht vermindere. Die beiden Besorgnisse beweisen sich bis jetzt als unbegründet; Messungen des angesammelten Wassers einerseits und andrerseits Abwägungen mit dem Aräometer, die auf meine Veranlassung längere Zeit hindurch wiederholt wurden, endlich Eindampfung einzelner, in gröfseren Zeitzwischenräumen genommener Proben bis zur Trockne zeigten, dafs in dem in ziemlich gleichmäfsiger Menge hervortretenden Wasser die Menge der festen Bestandtheile sich auf gleicher Höhe hielt. Es sind vorzüglich zwei Quellen, die gröfsere und salzreichere Wassermen-

gen liefern, die eine befindet sich in einer Ausweitung des genannten Schachtes in einer Tiefe von ungefähr 100′, sie ist die stärkere; die zweite liegt an der Schachtsole und ist etwas weniger reich an Salzen. Die erstgenannte Quelle liefert ein für Trinkkuren fast zu starkes Bitterwasser, der bittere Geschmack ist äufserst heftig und nicht angenehm, dagegen wird ein Getränke von passender Stärke erhalten, wenn man dies Wasser der beiden Quellen zusammenmengt.

Die genauere Bestimmung des spec. Gew. wurde in dem sogenannten Tausendgranfläschchen und zwar oft wiederholt vorgenommen. Die stärkere Quelle zeigte bei 20° C. eine Schwere = 1,033 — 1,035. Das Wasser, das zu Trinkkuren verwendet wird und welches der Analyse unterworfen wurde, wiegt bei 20° C. 1,020 (destillirtes Wasser von der Normaltemperatur = 1,000). (Das Püllnauer Bitterwasser wiegt 1,022 — 1,023 bei einer Temperatur von 20° C.). Das Birmenstorfer Bitterwasser ist klar, trübt sich nicht nach dem Kochen, röthet nicht Lakmus und bläut das geröthete Lakmuspapier nicht, sein Geschmack ist angenehm bitter, ohne den dem Pillnauer Bitterwasser zukommenden Salzgeschmack. Seine Temperatur beim Ausflufs bei 9° Luftwärme ist 10° C.

Die Voruntersuchung ergab an Säuren: Schwefelsäure, Salzsäure, Kohlensäure und eine Spur Quellsäure und Quellsatzsäure; an Basen: Kali, Natron, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd, Thonerde. Es wurde in gröfseren Quantitäten des Rückstandes vom abgedampften Wasser nach Jod und Brom gesucht, aber vergebens; auch die Nachsuchung von Phosphorsäure und Salpetersäure blieben ohne Erfolg. Auf Strontian, auf Lithion und Fluor wurden keine Untersuchungen angestellt.

Die quantitative Analyse ergab in 1000 Theilen Wasser an festen Bestandtheilen:

Schwefelsaures Kali	0,1042
„ Natron	7,0356
„ Kalkerde . . .	1,2692
„ Talkerde . . .	22,0135
Chlormagnesium	0,4604
Talkerde *)	0,1010
Kohlensaure Talkerde	0,0324
„ Kalkerde	0,1133
Eisenoxyd	0,0107
Alaunerde	0,0277
Kieselsäure	0,0302
	31,1982.

Der Gehalt an freier Kohlensäure beträgt, nach den angestellten Versuchen, 0,3 — 0,38 pCt. vom Volumen des Wassers.

Das Birmenstorfer Bitterwasser ist, wie obige Resultate der Analyse augenscheinlich darthun, in die Reihe der kräftigsten Mineralwasser zu stellen, und um so gröfserer Werth mufs auf die Auffindung darum gelegt werden, weil die Wasser Böhmens, welche ähnliche Zusammensetzung und daher ähnliche medicinische Anwendung haben, schon im südlichen Deutschland, mehr aber noch in der Schweiz und Frankreich auf sehr hohen Preis zu stehen kommen. Dafs aber das fragliche Wasser würdig sey, mit dem Sedlizer, Saidschützer und Püllnaer Wasser in Concurrenz zu treten, wird die unten folgende Zusammenstellung der bekanntesten Analysen jener Wasser mit dem Birmenstorfer ganz klar machen.

Die Analysen sind auf 1000 Th. Wasser zurückgeführt, die mit † bezeichneten auf 1 Liter, was wenig über 1000 Gramm ausmacht.

*) quellsaure.

	Birmenstorf.	*Said-* Steinmann*4)
Schwefelsaures Kali	0,1042	2,986
„ Natron	7,0356	3,530
„ Kalk	1,2692	0,325
„ Strontian	„	„
„ Talkerde	22,0135	10,252
Salpetersaure Talkerde	0,0000	2,636
Chlornatrium	0,0000	0,000
Chlormagnesium	0,4604	0,339
Kohlensaurer Kalk	0,0133	0,629
„ Talkerde	0,0324	0,143
„ Strontian	0,0000	0,003
„ Eisenoxydul	0,0000	0,014
„ Manganoxydul . . .	0,0000	0,004
Quellsaure Talkerde	0,1010	0,000
Phosphorsaurer Kalk	0,0000	0,000
„ Talkerde	0,0000	0,002
Eisenoxyd	0,0107	0,000
Thonerde	0,0277	0,000
Kieselerde	0,0302	0,008
Harzmaterie	0,0000	0,000
Humus	0,0000	0,050
	31,0982	20,921

*1) Pogg. Annal. Bd. LI. pag. 138.

*2) Rapport de la commission des eaux minerales de l'Academie royale l'Academie le 4. aout 1829.

*3) Poggend. Annalen Bd. VII. pag. 358.

*4) Ueber den Nutzen und Gebrauch des Püllnaer Bitterwassers von

schütz.		*Sedlitz.*	*Püllna.*	
Struve *3).	Berzelius*1).	Bouillon-Lagrange*2). †	Barruel *2). †	Struve *3).
0,637	0,5334	0,0000	0,000	0,625
3,009	0,0940	0,3230	9,682	16,119
0,195	1,3122	0,460	0,938	0,339
0,006	"	"	"	"
10,838	10,9592	15,624	16,476	12,120
1,029	3,2778	0,000	"	"
"	0,0000	0,000	3,000	"
0,212	0,2825	0,000	1,860	2,560
0,899	0,0000	0,220	0,010	0,100
"	0,6492	0,141	0,540	0,848
0,000	0,0000	0,000	"	"
"	0,0000	0,000	"	"
"	Spur.	0,000	"	"
"	0,1389	0,000	"	"
0,002	0,0000	0,000	"	"
0,001	0,0000	0,000	"	"
0,002	Spur.	0,000	"	"
"	0,0000	0,000	"	"
0,015	0,0047	0,000	"	0,023
"	0,0000	0,084	"	"
"	0,0000	0,000	0,400	"
16,845	23,2519	16,852	32,906	32,734

de Médecine etc. par O. Henry fils. lu et adepté en Séance générale de

J. E. Wetzlar, Medicinal- u. Regierungsr. zu Augsburg, 3te Aufl., 1828.

Die Punkte, welche bei der Vergleichung dieser Analyse am meisten hervortreten, sind:

1) dafs unter den böhmischen Wassern nur das Püllnaer die grofse Summe aufgelöster Salze erreicht, welche sich im Wasser von Birmenstorf finden;

2) dafs in dem Püllnaer Wasser der Gehalt an Bittersalz, verglichen mit der Glaubersalzmenge, sich geringer herausstellt, als im Birmenstorfer Wasser, was auch schon durch den vorliegenden salzigen Geschmack des ersten Wassers angezeigt wird *);

3) dafs das Saidschützer Wasser in seinem Gehalt an Salzen sehr variirt, was demjenigen nicht unerwartet ist, der die Art der Bildung desselben kennt. Es werden nämlich bei Saidschütz Gruben in reinem Mergel gegraben, der nach den schönen Untersuchungen Struve's, alle Bestandtheile, die in dem Saidschützer Wasser vorkommen, enthält, in diesen Gruben sammelt sich Regenwasser, das nach einiger Zeit ausgeschöpft und in Flaschen gefüllt wird.

In trockner Jahreszeit ist das Wasser eine concentrirtere, in feuchter eine verdünntere Lösung der aus den Mergeln durch seine Vermittlung gebildeten und ausgezogenen Salze. Unter den böhmischen eben genannten Wassern ist das Püllnauer allein eine eigentliche, wie man sagt, lebendige Quelle. Das Bitterwasser von Birmenstorf ist den Zufälligkeiten des Gehaltes, wie die Wasser von Sedlitz und Saidschütz jedenfalls nicht unterworfen; die über alle Berechnung grofse Menge des Bittersalzes,

*) Es scheint beim Püllnaer Wasser die Unveränderlichkeit der Salzmengen im Ganzen durch die Uebereinstimmung der Summe der festen Bestandtheile in den zwei zu verschiedenen Zeiten (1825 und 1829) vorgenommenen Analysen dargethan. Weniger deutlich geht aus den beiden Analysen hervor, wie sich der Gehalt der beiden wichtigsten darin befindlichen Salzen des Glauber- und Bittersalzes stellt. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dafs der Grund dieser Verschiedenheit wenigstens mit in der analytischen Methode zu suchen ist.

welche die mächtigen Gypslager erfüllt, sichert ihm entschieden für lange Zeiten einen beträchtlichen Gehalt an diesem bedeutendsten Bestandtheile. Dafs die atmosphärischen Wasser ganz ausgeschlossen seyen bei seiner Bildung, will ich nicht sagen, d. h. dafs das Wasser der Quellen aus gröfserer Tiefe kommt, als die Ausflufsmündung desselben liegt, haben wir nicht anzunehmen. Diese Stelle selbst aber liegt schon sehr tief und der Berg, in welchem sie sich befindet, ist auch in einer Höhe von 300—400' über derselben noch sehr zahlreich an Quellwassern.

Mögen die Aerzte der Schweiz und der Nachbarländer diesem in unsern Gegenden einzigen Erscheinen einer solchen Quelle ihre Beachtung zuwenden, ohne Zweifel werden Versuche darthun, dafs derselben die nemliche heilkräftige Wirksamkeit zuerkannt werden müsse, welche für die böhmischen Wasser gerühmt wird.

Analyse zweier Bleiglanze aus Przibram;

von *Joseph U. Lerch.*

Die in Przibram vorkommenden verschiedenen Varietäten des hexaedrischen Bleiglanzes werden fast alle für silberhaltig gehalten. Es kömmt dort eine Varietät vor, die sich auch fast in allen Mineraliensammlungen wiederfindet, welche aus einem Aggregat kleiner Hexaeder in paralleler Stellung besteht. In der Nähe solcher Bleiglanze wird gewöhnlich gediegen Silber gefunden, und die Bergleute drücken sich, einer etwas dunklen Vorstellung folgend, über die Erscheinung so aus, dafs das gediegen Silber durch Saigerung aus dem Bleiglanze gekommen sey; das Silber daher seine feine haarförmige Gestalt, und der Bleiglanz, die kleinen Hexaeder erhalten habe.

Ohne in diese unrichtige Vorstellung des gemeinen Berg-

manns einzugehen, weichen doch diese Varietäten des Bleiglanzes, durch ihre kleinen Krystalle in paralleler Stellung, durch ihr specifisches Gewicht, und einige andere minder wichtige Merkmale von den übrigen so ab, dafs eine Analyse derselben wünschenswerth war.

Herr Prof. Zippe hatte die Güte mir zweierlei Varietäten davon zu übergeben, die ich auch im Laboratorium des Herrn Prof. Redtenbacher untersuchte.

Beide Bleiglanze waren deutlich krystallisirt, ein Aggregat von kleinen halblinien- und liniengrofsen Hexaedern in paralleler Stellung nur durch ihr specifisches Gewicht verschieden.

Unterm Mikroscop untersucht, zeigten sie keine Spur einer Beimengung von Blende, oder anderen Mineralien.

Der Bleiglanz I. halbliniengrofse Hexaeder hatte ein specifisches Gewicht = 7,252.

Der Bleiglanz II. liniengrofse Hexaeder hatte ein specifisches Gewicht = 7,324.

Eine vorläufige qualitative Untersuchung zeigte Blei, Zink u. Schwefel als Bestandtheile, ohne die mindeste Spur von Silber.

2,003 Gr. des gepulverten und getrockneten Bleiglanzes I. wurden mit concentrirter Salpetersäure behandelt, die Auflösung sammt dem gebildeten schwefelsauren Bleioxyd zur Trockene gebracht, und mit warmem destillirtem Wasser ausgewaschen.

Die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit enthielt Zinkoxyd an Schwefelsäure gebunden, ohne Spur von Bleioxyd.

Die an Zinkoxyd gebundene Schwefelsäure wurde durch Chlorbarium ausgeschieden, und aus der von schwefelsaurem Baryt abfiltrirten, durch Schwefelsäure von überschüssig zugesetztem Chlorbarium befreiten Flüssigkeit das Zinkoxyd kochend heifs mit kohlensaurem Natron gefällt.

2,033 Gr. Bleiglanz I. spec. Gew. = 7,252 gaben 2,435 schwefelsaures Bleioxyd, 0,256 schwefelsauren Baryt und 0,091 Zinkoxyd.

Ebenso gaben 1,782 Gr. Bleiglanz II. spec. Gew. = 7,324; 2,182 schwefelsaures Bleioxyd, 0,150 schwefelsauren Baryt und 0,049 Zinkoxyd.

Berechnet man hieraus die Menge von Blei, Zink und Schwefel, so enthalten:

Bleiglanz I. spec. Gew. = 7,252.

	In 2,033 Gr.		100 Th.		At.		Berechnet.
Blei	1,663	—	81,80	—	8	—	82,38
Zink . . .	0,073	—	3,59	—	1	—	3,20
Schwefel . .	0,283	—	14,41	—	9	—	14,42
	2,019	—	99,80				100,00.

Bleiglanz II. spec. Gew. = 7,324.

	In 1,782 Gr.		100 Th.		At.		Berechnet.
Blei	1,490	—	83,61	—	12	—	83,74
Zink . . .	0,039	—	2,18	—	1	—	2,17
Schwefel .	0,251	—	14,18	—	13	—	14,09
	1,780	—	99,97				100,00.

In Bleiglanz I. spec. Gew. = 7,252 ist daher auf 8 At. Schwefelblei 1 At. Schwefelzink 8 (Pb S) + Zn S, und in Bleiglanz II. spec. Gew. = 7,324 ist auf 12 At. Schwefelblei 1 At. Schwefelzink 12 (Pb S) + Zn S enthalten.

Die verschiedenen Analysen der Varietäten haben aufser dem einfach Schwefelblei noch häufig Schwefelsilber und Schwefeleisen als isomorphe Beimengungen angegeben, die in den vorhergehenden Analysen enthaltenen Mengen von Schwefelzink, sind eine neue Zugabe hiezu. Sie veranlassen den Gedanken, dafs kleine Krystalle von Blende zwischen den Bleiglanzkrystallen eingeschlossen seyn konnten; allein das Mikroscop, wie schon gesagt, zeigte keine Spur von denselben.

Wenn man die spec. Gewichte der beiden Varietäten des Bleiglanzes aus ihrer Zusammensetzung berechnet, und nimmt das spec. Gewicht des reinen Bleiglanzes = 7,568, das spec. Gewicht der reinen Blende = 4,078, so ist das spec. Gewicht der Varietät

	Berechnet.		Gefunden.		Zusammensetzung.
I.	7,399	—	7,252	—	8 (Pb S) + Zn S
II.	7,454	—	7,324	—	12 (Pb S) + Zn S.

Bei beiden Bleiglanzen ist das gefundene spec. Gew. kleiner, als das berechnete, was wahrscheinlich daher kommt, dafs zu beiden Bestimmungen nur kleine Mengen zu Gebote standen, und obwohl das Mineral mit Wasser gekocht wurde, doch nicht alle atmosphärische Luft aus den Zwischenräumen ausgetrieben wurde.

Analyse eines Braunbleierzes aus Bleistadt;

von *Demselben.*

Herr Prof. Zippe hatte die Güte, mir eine Varietät des Braunbleierzes zur Untersuchung zu übergeben, die sich im Ansehen von den gewöhnlichen Braunbleierzen etwas unterschied. Die Analysen davon habe ich im Laboratorium des Hrn. Prof. Redtenbacher unternommen.

Das Mineral war in sechsseitigen gestreiften, stark glänzenden, büschelförmig zusammengestellten Prismen krystallisirt, bräunlich von Farbe, spec. Gew. 6,843 und enthielt neben Bleioxyd, Kalk, Phosphorsäure, Chlor und Fluor, den in Braunbleierzen gewöhnlich vorkommenden Bestandtheilen, noch Eisenoxydul.

1,517 Gr. gepulverten und getrockneten Minerals, wurden in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt.

Die von Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Chlorwasserstoffsäure von dem überschüssig zugesetzten salpetersauren Silberoxyd befreit und mit Schwefelwasserstoff behandelt, das gefällte Schwefelblei durch Salpetersäure oxydirt und mit Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure zur Trockene gebracht. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde erhitzt, der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt und fast zur Trockne gebracht,

mit Alkohol und Schwefelsäure versetzt, worauf sich Gyps niederfällte.

Die vom Gyps abfiltrirte, nunmehr als Base blos Eisenoxyd enthaltende Flüssigkeit wurde erhitzt, der Alkohol verdampft, mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium gefällt.

Das gefällte Schwefeleisen wurde durch Salpetersäure oxydirt und mit Ammoniak gefällt.

1,517 Gr. Mineral gaben 0,157 Chlorsilber, 1,656 schwefelsaures Bleioxyd, 0,02 Gyps und 0,008 Eisenoxyd.

Ebenso wurden 1,43 Gr. dieses Minerals, jedoch eines anderen Krystallbüschels, behandelt, und gaben 0,139 Chlorsilber, 1,564 schwefelsaures Bleioxyd, 0,035 Gyps u. 0,004 Eisenoxyd.

Berechnet man hieraus die Menge von Chlorwasserstoffsäure, Bleioxyd, Kalkerde und Eisenoxydul, und aus dem Verluste die von Phosphorsäure und Fluor, so ergiebt sich die Zusammensetzung:

	I. in 1,517 Gr.	in 100 Th.	II. in 1,430 Gr.	in 100 Th.
Bleioxyd	1,218	80,29	1,151	80,48
Kalkerde	0,008	0,52	0,015	1,11
Eisenoxydul	0,007	0,46	0,004	0,30
Chlorwasserstoffsäure	0,040	2,64	0,035	2,44
Phosphorsäure u. Fluor	0,244	16,09	0,225	15,67
	1,517	100,00.	1,430	100,00.

Legt man die für die phosphor- und arsensauren Bleierze von Wöhler festgesetzte Formel $PbCl_2 + 3 PbO, 3 P_2O_5$ zu Grunde, und bindet das Chlor an Blei, das übrige Bleioxyd nebst Eisenoxydul und einen Theil Kalkerde an Phosphorsäure zu Drittel phosphorsauren Salzen, und den Rest von Kalkerde an Fluor, so ergiebt sich hieraus folgende Zusammensetzung:

	I.		II.
Chlorblei	10,23	—	9,57
Fluorcalcium	0,07	—	0,20
Drittel phosphorsaures Bleioxyd .	87,38	—	88,42
Drittel phosphorsaure Kalkerde .	0,86	—	1,58
Drittel phosphorsaures Eisenoxydul	0,77	—	0,50
	99,31	—	100,27.

Nimmt man das Blei und Calcium, das Chlorblei und Fluorcalcium als Oxyde an, um aus diesen und jenen der Drittel phosphorsauren Verbindungen den Sauerstoff zu berechnen, so verhält sich der Sauerstoff der an Chlor und Fluor gebundenen Basen, zu dem der phosphorsauren Verbindungen wie 1 : 9 und jener der an Phosphorsäure gebundenen Basen zur Phosphorsäure wie 3 : 5, es folgt hieraus die Formel

$$\left.\begin{matrix} Pb\,Cl_2 \\ Ca\,F_2 \end{matrix}\right\} 3 \begin{matrix} 3\,Pb\,O \\ 3\,Ca\,O \\ 3\,Fe\,O \end{matrix} + P_2\,O_5$$

welche mit der von Wöhler angegebenen sowohl, als mit den Analysen von Kersten übereinstimmt, nur dafs in den Drittel phosphorsauren Verbindungen auch noch das isomorphe Eisenoxydul auftritt.

Zur Bestimmung, in welcher Form das Eisen enthalten war, ob als Oxydul oder Oxyd, liefsen sich keine Versuche anstellen, die das Eisenoxydul nicht höher oxydirt hätten, doch scheint die Isomorphie des Eisenoxyduls mit Kalkerde und Bleioxyd, alle drei aus der Magnesiareihe diese Annahme zu rechtfertigen.

Gesetz über die Zusammensetzung der wichtigsten fetten Säuren;

von *J. Dumas.*

Wenn man von der, von Chevreul so gut untersuchten Margarinsäure, $C_{34}\,H_{48}\,O_4$ *) ausgeht und den Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten $C_2\,H_4$ abzieht **), so erhält man eine Reihe von 17 Säuren, worunter wenigstens 9

---

*) Formel von Varrentrapp, bestätigt durch Redtenbacher und Bromeis. (Diese Annal. Bd. XXXV. S. 65.) D. Red.

**) Wir erwähnen hier, dafs *Dr.* Schiel (diese Annal. Bd. XLIII. S. 107.)

schon bekannt sind. Diese Reihe enthält die hauptsächlichsten fetten Säuren; sie verknüpft durch ganz unvorhergesehene Fäden die Margarinsäure mit der ihr scheinbar am entferntesten stehenden Säure, der Ameisensäure.

$C_{34}H_{68}O_4$ . . . . . Margarinsäure.
$C_{32}H_{64}O_4$ . . . . . Aethalsäure des Wallraths.
$C_{30}H_{60}O_4$
$C_{28}H_{56}O_4$ *) . . . . Myristinsäure, der Muskatbutter.
$C_{26}H_{52}O_4$ **) . . . . Cocinsäure, der Cocosbutter.
$C_{24}H_{48}O_4$ ***) . . . Laurinsäure, der Lorbeeren.
$C_{22}H_{44}O_4$
$C_{20}H_{40}O_4$
$C_{18}H_{36}O_4$ . . . . . Caprinsäure?
$C_{16}H_{32}O_4$
$C_{14}H_{28}O_4$ . . . . . Oenanthylsäure †).
$C_{12}H_{24}O_4$ . . . . . Capronsäure?
$C_{10}H_{20}O_4$ . . . . . Baldriansäure ††).
$C_8H_{16}O_4$ . . . . Buttersäure †††).
$C_6H_{12}O_4$
$C_4H_8O_4$ . . . . . . Essigsäure.
$C_2H_4O_4$ . . . . . . Ameisensäure.

---

schon vor Hrn. Dumas das nemliche Gesetz für eine Reihe von Radikalen, in welchen das Methyl ebenfalls den Ausgangspunkt bildet, aufgestellt hat. D. Red.

*) Formel von Playfair (Annal. Bd. XXXVII. S. 54). D. Red.

**) Bromeis fand die Formel $C_{27}H_{54}O_4$ (Annal. Bd. XXXV. S. 278). D. Red.

***) Von Marsson (Annal. Bd. XLI. S. 335.) gefundene Formel. D. Red.

†) Von Tilley (Annal. Bd. XXXIX. S. 162.) gefundene Formel. D. Red.

††) Formel von Ettling. D. Red.

†††) Chevreul giebt für die wasserfreie Buttersäure die Formel $C_8H_{11}O_3$; Bromeis fand aus der Analyse des Barytsalzes für das Hydrat $C_8H_{14}O_4$. (Annal. Bd. XLI. S. 67.) D. Red.

Es ist merkwürdig, dafs die wasserfreien essigsauren Salze ganz das perlmutterartige Aussehen haben, welches die Seifen charakterisirt.

Die in der Reihe obenan stehenden Säuren sind am wenigsten schmelzbar; ihre Schmelzbarkeit nimmt in dem Grade zu, als man sich mehr der Ameisensäure nähert.

Die Existenz einer Säure $C_{36}H_{72}O_4$, die mir beinahe dargethan scheint, macht es wahrscheinlich, dafs die Stufenleiter bei der Margarinsäure nicht ihr Ende hat.

Es ist von grofsem Interesse, nicht allein diese Reihe zu vervollständigen und die physikalischen Eigenschaften der Körper, welche sie einschliefst, zu vergleichen, sondern auch zwischen den Alkoholen, den Aethern und den diesen verschiedenen Säuren entsprechenden Kohlenwasserstoffen, wie dem Aethal und Ceten, Vergleichungen anzustellen.

Hierzu kann ein näheres Studium der verschiedenen fetten Materien führen, wie ich diefs bald nachzuweisen hoffe.

In allen diesen Säuren findet man einen, dem ölbildenden Gas isomeren Kohlenwasserstoff, was die von Chevreul in seinen wirklich classischen Untersuchungen über die fetten Körper beobachteten allgemeinen Beziehungen bestätigt und genau feststellt.

(Compt. rend. T. XV, p. 935.)

Untersuchungen über das Coumarin;

von *Z. Delalande.*

Das Coumarin oder Stearopten der Tonkabohnen ist ein schon von Boullay und Boutron-Charlard beschriebener Pflanzenstoff, der sich gewöhnlich in kleinen, vollkommen reinen Krystallen, in den Tonkabohnen und auch in geringer Menge in den Blüthen von Melilothus officinalis vorfindet.

Zu seiner Darstellung reicht es hin, die Bohnen zerschnitten kalt mit Alkohol von 36° auszuziehen. Die Flüssigkeit wird zum Syrup eingedampft, wo beim Erkalten das Coumarin in kleinen gelblichen Prismen krystallisirt, die durch eine neue Krystallisation rein erhalten werden.

Es ist vollkommen weifs, schmilzt bei 50° C. und siedet bei 270°, ohne Veränderung zu erleiden; es riecht sehr angenehm aromatisch und schmeckt brennend wie die ätherischen Oele. Sein Dampf wirkt sehr energisch auf das Gehirn. Die Krystalle sind hart und knirschen zwischen den Zähnen. In kaltem Wasser ist es kaum auflöslich; kochendes Wasser löst ziemlich viel davon auf; beim Erkalten setzt es sich in sehr feinen, glänzend weifsen Nadeln daraus ab. Es löst sich, selbst in der Siedhitze ohne Veränderung in verdünnten Säuren. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es sogleich. Salpetersäure mit 1 At. Wasser verwandelt es in ein neues Product, das ich später als *Nitrocoumarin* beschreiben werde; käufliche Salpetersäure zersetzt es bei längerem Sieden vollkommen in Kohlenstickstoffsäure. Von kalter oder heifser concentrirter Salzsäure wird es nicht verändert.

Bringt man das Coumarin in gelinder Wärme mit Kalilauge zusammen, so löst es sich sogleich auf, färbt die Flüssigkeit gelb, verliert seinen Geruch und scheint damit eine wirkliche Verbindung einzugehen, aus der es durch Säuren unverändert gefällt wird. Mit concentrirter und siedender Kalilauge wird es durch Wasserzersetzung unter Aufnahme von 1 At. Sauerstoff und Entwicklung von Wasserstoff in *Coumarinsäure* verwandelt. Schmelzendes Kali zersetzt es weiter, indem es unter Wasserstoffentwicklung sich oxydirt; die gebildete Coumarinsäure verliert alsdann 8 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und verwandelt sich in Salicylsäure.

Metalloxydsalze verhalten sich gegen das Coumarin ganz indifferent; die Angabe, dafs es mit essigsaurem Bleioxyd einen

Niederschlag hervorbringe, ist unrichtig. Durch Einwirkung von Chlor und Brom entstehen weifse, krystallisirte Verbindungen; von einer alkoholischen Jodauflösung wird es in eine krystallisirte, bronzefarbige Materie verwandelt; mit Antimonsuperchlorid erzeugen sich gelbe, Chlor- und Antimonhaltige Krystalle.

Das Coumarin gab bei der Analyse folgende Resultate:

I.	0,300	gaben 0,121	Wasser	und	0,802	Kohlensäure.
II.	0,360	» 0,156	»	»	0,964	»
III.	0,265	» 0,116	»	»	0,710	»
IV.	0,300	» 0,129	»	»	0,799	»

Diese Zahlen führen zu der Formel:

	berechn.		gefunden.				
38 At. Kohlenstoff . .	1377,3	73,8	73,9	73,9	74,0	74,1	73,7
14 » Wasserstoff . .	87,3	4,6	4,6	4,4	4,8	4,7	4,7
4 » Sauerstoff . .	400,0	21,6	»	»	»	»	»
	1864,7	100,0.					

Nach dieser Zusammensetzung gehört das Coumarin in die von Dumas und Peligot entdeckte Cinnamylreihe. Man hätte hiernach:

Cinnamyl	$C_{18} H_{14} O_2$
Cinnamylsäure wasserfreie .	$C_{18} H_{14} O_3$
Coumarin	$C_{18} H_{14} O_4$
Coumarinsäure, wasserfr. .	$C_{18} H_{14} O_5$.

Das Coumarin scheint auch in naher Beziehung zu der von Liebig und Wöhler entdeckten Benzoylreihe, so wie zu der Salicylreihe von Piria zu stehen, wie sich aus seinem Verhalten ergiebt.

Coumarinsäure. — Erhitzt man Coumarin mit concentrirter Kalilauge zum Sieden, so wird Wasser zersetzt; der Wasserstoff entweicht und das Coumarin nimmt 1 At. Sauerstoff auf, unter Bildung von Coumarinsäure. Diese Reaction geht auch bei Luftabschlufs in einer gekrümmten Glocke über Quecksilber vor sich.

Man löst den Rückstand in Wasser auf und sättigt das Alkali mit einer Säure, wo die Coumarinsäure in durchsichtigen, sehr glänzenden Blättchen sich abscheidet. Sie löst sich in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten daraus; sie schmeckt bitter; der Dampf übt fast dieselbe Wirkung auf die Geruchsorgane aus, als der der Benzoësäure. Sie röthet Lacmus und neutralisirt die Basen vollständig *). Die Analyse dieser Säure gab:

I. 0,250 gaben 0,119 Wasser und 0,598 Kohlensäure.
II. 0,300 „ 0,130 „ „ 0,720 „

Diefs entspricht:

		berechn.		gefunden.	
18 At. Kohlenstoff . .	1377,3	— 66,3	—	66,2	— 66,4
16 „ Wasserstoff . .	99,8	— 4,8	—	5,0	— 4,8
6 „ Sauerstoff . . .	600,0	— 28,9			
	2076,1	— 100,0.			

Eine wässrige Auflösung von Coumarinsäure wurde mit Ammoniak so lange im Sieden erhalten, bis die Flüssigkeit neutral war; das coumarinsaure Ammoniak gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag von coumarinsaurem Silberoxyd.

0,500 dieses Salzes gaben 0,118 Wasser und 0,730 Kohlensäure, 0,500 gaben 0,200 Silber.

Diefs entspricht der Formel $C_{18} H_{14} O_5$, Ag O; nämlich:

		berechn.	gefunden.
18 At. Kohlenstoff	1377,3	— 40,0	— 40,3
14 „ Wasserstoff	87,3	— 2,5	— 2,6
6 „ Sauerstoff	600,0	— „	— „
1 „ Silber	1351,6	— 39,5	— 40,0
	3416,3.		

*) Sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. In der Wärme zerlegt sie sich in ein flüchtiges Oel und in einen harzartigen Rückstand. Das Oel scheint mit Kali eine Verbindung einzugehen. Es röthet Eisenoxydsalze wie der Salicylwasserstoff. Ich habe aber gefunden, dafs diese Eigenschaft auch der Coumarinsäure und selbst der Salicylsäure zukommt.

Die wasserfreie Coumarinsäure hat hiernach die Formel $C_{18}H_{14}O_5$.

Salicylsäure. — Wenn man das Coumarin nach und nach in schmelzendes Kali wirft, so entwickelt sich zuerst reines Wasserstoffgas und das Coumarin oxydirt sich; bei weiterer Einwirkung erhält man ein aromatisch riechendes Gas oder Dampf, der mit gefärbter Flamme verbrennt. Nach beendigter Reaction hat sich das anfangs gelbe Gemenge vollkommen entfärbt. Man löst es in Wasser und sättigt mit einer Säure, wo sich viele kleine nadelförmige Krystalle absetzen, die nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser lange, glänzende Nadeln bilden. Ihre Analyse gab:

I. 0,300 gaben 0,123 Wasser und 0,666 Kohlensäure.
II. 0,291 » 0,120 » » 0,640 »

Diefs stimmt mit der Formel des Salicylsäure-Hydrats, $C_{14}H_{12}O_6$, überein:

				berechn.		gefunden.		
14 At. Kohlenstoff	1070,1	—		61,32	—	61,7	—	60,8
12 » Wasserstoff	74,8	—		4,29	—	4,5	—	4,5
6 » Sauerstoff	600,0	—		»	—	»	—	»
	1745,0.							

Das Silbersalz gab nachstehende Resultate:

0,376 gaben 0,076 Wasser und 0,469 Kohlensäure
0,300 » 0,131 Silber.

			berechn.		gefunden.
14 At. Kohlenstoff . . .	1070,1	—	34,70	—	34,50
10 » Wasserstoff . .	62,4	—	2,02	—	2,25
5 » Sauerstoff . . .	500,0	—	»	—	»
1 » Silberoxyd	1451,5	—	47,06	—	46,80.

In der ersten Epoche der Einwirkung des Kalihydrats oxydirt sich also das Coumarin auf Kosten des Wassers, ähnlich einem Metall; in der zweiten verliert das entstandene Oxyd einen Theil seiner Elemente, C_4H_4, um sich in einen beständigeren, dem einer anderen Reihe entsprechenden zu verwandeln.

Nitrocoumarin. — Wenn man das Coumarin nach und nach in kalte rauchende Salpetersäure einträgt, so löst es sich fast augenblicklich darin auf, ohne Entwicklung von Gas. Die Reaction giebt sich nur durch die eintretende Temperatur-Erhöhung kund. Auf Zusatz von viel Wasser setzt sich eine flockige, schneeweifse Materie ab. Dieses Product scheint ohne Zersetzung flüchtig zu seyn; es ist löslich in heifsem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten daraus in kleinen, weifsen, seidenartigen Nadeln. Es ist das Nitrocoumarin, d. h. Coumarin, welches H_2 verloren und dafür 1 Acq. Untersalpetersäure, N_2O_4, aufgenommen hat. Die Analyse dieser Verbindung gab:

I. 0,350 gaben 0,093 Wasser und 0,715 Kolensäure.
II. 0,300 „ 0,078 „ „ 0,615 „
0,300 „ 19 C. C. feuchtes Stickgas bei 8° C. und 757 Millim. Druck.

			berechn.	gefunden.	
18 At. Kohlenstoff	1377,37	—	56,7	— 56,5	— 56,70
12 „ Wasserstoff	74,88	—	3,0	— 2,9	— 3,15
8 „ Sauerstoff	800,00	—	„	— „	— „
2 „ Stickstoff	177,04	—	7,3	— „	— 7,64
	2429,28.				

Die Reaction erklärt sich sehr einfach; es bildet sich Wasser und Nitrocoumarin: $C_{18}H_{14}O_4 + N_2O_5 = H_2O + \left\{\begin{matrix} C_{18}H_4O_4 \\ N_2O_4 \end{matrix}\right.$.

Mit kalter Kalilauge färbt sich das Nitrocoumarin stark orangeroth; es scheint damit, ähnlich dem Coumarin, eine Verbindung einzugehen. Säuren scheiden es unverändert wieder ab. Erwärmt man die Kalilauge mit dem Nitrocoumarin, so wird letzteres zersetzt; es entwickelt sich Ammoniak, die Färbung wird dunkler, endlich dem Berlinerblau ähnlich; löst man den Rückstand in Wasser auf und sättigt mit einer Säure, so setzt sich ein rothes, kermesartiges Pulver ab.

Kohlenstickstoffsäure. — Von käuflicher Salpetersäure wird

das Coumarin nur schwierig angegriffen. Nach beendigter Einwirkung und wenn sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, vermischt man die hinreichend verdampfte Flüssigkeit mit Wasser, wo sich grünlichgelbe, blättrige Krystalle abscheiden. Dieses Product, gewaschen und in heifsem Wasser gelöst, bringt in kohlensaurem Kali ein Aufbrausen hervor und es setzt sich ein Kalisalz in goldgelben Nadeln ab, welches auf glühenden Kohlen verpufft. Diefs reicht hin, um die Säure für Kohlenstickstoffsäure zu halten. Piria erhielt diese Säure ebenfalls durch Behandlung von Salicylwasserstoff mit Salpetersäure unter denselben Umständen.

Coumarin-Chlorantimon (chloro-antimoniure de Coumarine). — Erhitzt man Coumarin mit einer Auflösung von Antimonsuperchlorid in Salzsäure, so giebt sich eine Einwirkung durch Entwicklung vieler kleiner Glasblasen kund. Beim Erkalten setzt sich eine krystallinische, zeisiggelbe Materie ab. Es ist diefs das Coumarin-Chlorantimon.

Bei Behandlung mit Wasser wird es flüssig; nach einiger Zeit bemerkt man in der Flüssigkeit ein weifses Pulver und kleine seidenartige Nadeln, welche Coumarin zu seyn scheinen. In der Wärme wird diese Verbindung zersetzt. Sie gab mir bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,300 gaben 0,077 Wasser und 0,365 Kohlensäure.
II. 0,300 „ 0,070 „ „ 0,385 „
III. 0,500 „ 0,114 „
IV. 0,500 „ 0,693 Chlorsilber.
V. 0,500 „ 0,048 Antimonsulfür und 0,078 reducirtes Antimon = 0,112 Antimon.

Diese Zahlen nähern sich folgenden Atomverhältnissen:

		berechn.		I.	II.	III.
18 At. Kohlenstoff	1377,3	34,4	—	33,6	35,5	„
14 „ Wasserstoff	87,3	2,2	—	2,8	2,5	2,5
4 „ Sauerstoff	400,0	„	—	„	„	„
6 „ Chlor	1326,0	33,1	—	34,0	„	„
1 „ Antimon	806,4	20,2	—	22,4	„	„
	3997,1.					

Die Analyse dieses Productes ist zur Feststellung der Formel nicht genügend; da das Coumarin fähig ist, direct mit dem Chlor sich zu vereinigen, so wäre es denkbar, dafs die analysirte Materie eine Verbindung von Antimonchlorid mit Chlorcoumarin ist, was einer neuen Untersuchung bedarf.

Aus vorstehender Untersuchung ergeben sich folgende Resultate:

1. Das Coumarin, $C_{18} H_{14} O_4$, kann unter Einflufs von rauchender Salpetersäure, H_2 abgeben und dafür zur Bildung von Nitrocoumarin $N_2 O_4$ aufnehmen.

2. Bei Behandlung mit Kalilauge oxydirt es sich auf Kosten des Wassers zu Coumarinsäure, $C_{18} H_{14} O_5$.

3. Die Coumarinsäure, in höherer Temperatur mit Kalihydrat behandelt, verliert 4 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff, und verwandelt sich in Salicylsäure, $C_{14} H_{10} O_5$.

4. Das Coumarin zersetzt sich beim Sieden mit Salpetersäure in Kohlenstickstoffsäure.

Seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten gegen Kali nach scheint das Coumarin ein Körper aus der Reihe der hypothetischen Radikale zu seyn, ähnlich dem Benzoyl, Cinnamyl und Salicyl.

Wenn es sich, in Folge weiterer Untersuchungen, bestätigen sollte, dafs ihm diese Rolle wirklich zugehört, so wäre diefs das erste Beispiel eines fertig gebildet vorkommenden Radikals dieser Art. Das Nitrocoumarin wäre ein durch Substitution modificirtes Radikal.

Die Umwandlung der Coumarinsäure in Salicylsäure zeigt uns nicht nur die Beziehung zwischen diesen beiden Körpern, sondern auch zwischen den beiden Reihen, welchen sie angehören:

Cinnamyl . . . $C_{18}H_{14}O_2$ — C_4H_4 = $C_{14}H_{10}O_2$ Benzoyl.
Cinnamylsäure $C_{18}H_{14}O_3$ — C_4H_4 = $C_{14}H_{10}O_3$ Benzoylsäure
Coumarin . . . $C_{18}H_{14}O_4$ — C_4H_4 = $C_{14}H_{10}O_4$ Salicyl.
Coumarinsäure $C_{18}H_{14}O_5$ — C_4H_4 = $C_{14}H_{10}O_5$ Salicylsäure.

Man könnte vielleicht die Benzoylreihe als aus der Cinnamylreihe entstanden betrachten, wo dann das Benzoyl und Salicyl dem Cinnamyl und Coumarin entsprechende Radikale wären, Radikale, welche fähig sind, unter Verlust eines Theils ihrer Elemente in andere beständige Radikale überzugehen.

Die Umwandlung des Coumarins in Kohlenstickstoffsäure ist eine Thatsache, welche die Beziehung zwischen dem Coumarin und Salicyl noch inniger feststellt *).

(Annal de Chim. et de Phys. III. Serie T. VI. p. 343.)

Analyse des natürlichen salpetersauren Natrons aus Peru;

von *Joh. Hofstetter* aus St. Gallen.

Die qualitative Analyse ergab als Beigemenge dieses Salzes folgende Bestandtheile:

In Wasser unlöslicher Rückstand, Wasser, Kali, Talkerde, Schwefelsäure, Salzsäure.

			In Hundert.
50,000	Grm. gaben	0,1015 Rückstand . . =	0,203 Rückstand.
50,000	» »	0,152 schwefelsaurer Baryt . . . . =	0,110 Schwefelsäure.
4,162	»	verloren durchs Trocknen 0,083 . . . . =	1,993 Wasser.
7,862	»	gaben 0,3825 Chlorsilber . . =	1,200 Chlor.
6,935	» »	0,01645 Talkerde . . =	0,237 Talkerde.
6,790	» »	0,1150 Kaliumplatinchlorid . . . . =	0,3274 Kali.

*) Nach den krystallographischen Bestimmungen v. de la Provostaye (Annal. de Chim. et de Phys. III. S. T. VI. p. 352) gehört die Krystallform des Coumarins sehr wahrscheinlich dem rhombischen System an.

Die berechnete Zusammensetzung wäre demnach folgende:

Salpetersaures Natron	94,291
Chlornatrium	1,990
Wasser	1,993
Schwefelsaures Kali	0,239
Salpetersaures Kali	0,426
Salpetersaure Talkerde	0,858
Rückstand im Wasser	0,203
	100,000.

Chemische Untersuchung des Ludwigsbrunnens zu Homburg v. d. H.;

von Dr. *H. Will* und Dr. *Rem. Fresenius.*

Der Ludwigsbrunnen, die älteste der Mineralquellen Homburgs, hatte die ursprüngliche Beschaffenheit seines Wassers so sehr geändert, dasselbe hatte sich im Geschmack, im Gehalt an Salzen und Kohlensäure gewöhnlichem Trinkwasser so sehr genähert, dafs es für zweckmäfsig erachtet wurde, in seinem Bassin eine neue Quelle zu bohren. Die Resultate waren die günstigsten. An der Stelle der früheren erschöpften Quelle, welche nur eine geringe Tiefe hatte, sprudelt jetzt eine neue, aus einer Tiefe von 140 Fufs zu Tage kommend, ununterbrochen aufwallend durch die Menge der mit dem Wasser ausströmenden Kohlensäure, ausgezeichnet vor den übrigen Quellen Homburgs durch die reichliche Quantität Wasser, welche sie zu Tage fördert. — Diese neue Quelle hat den Namen der früheren behalten, sie ist es, deren Wasser wir der Untersuchung unterwarfen.

Das Wasser erscheint, frisch aus der Quelle geschöpft, klar, es perlt in hohem Grade, sein Geschmack ist sehr stark salzig, prickelnd mit bitterlichem Nachgeschmack. Seine Temperatur ist constant, am 28. Februar 1843 betrug sie bei 7° Temperatur

der Luft 10½° C. — Der Boden, aus dem die Quelle entspringt, ist bis zu ihrem Grunde ein gelber, magerer Thon, in verschiedenen Tiefen mit ungleichen Mengen von Quarzkörnern gemengt. Die Quantität des ausfliefsenden Wassers beträgt in einer Stunde ungefähr 1500 Maafs.

Bestimmung des specifischen Gewichts.

Das Verhältnifs der Gewichte gleicher Volumina destillirten Wassers und Mineralwassers war bei 10½° C. = 111,058 : 112,390, woraus sich als specifisches Gewicht des letzteren 1,011993 ergiebt.

Qualitative Analyse.

Das Wasser zeigt in Folge seines Gehaltes an freier Kohlensäure eine schwach saure Reaktion, dieselbe verliert sich, wenn es eine Zeit lang in offenen Gefäfsen steht. Mit dem Verlust an Kohlensäure wird es trübe, es bildet sich darin ein gelblichweifser Absatz, beim Erhitzen erhält man einen reichlichen ockergelben Niederschlag. Die qualitative Analyse zerfiel in die Untersuchung dieses Niederschlags und in die des davon abfiltrirten Wassers. Sie wies in ersterem Kohlensäure, Kalk, etwas Magnesia, Eisen nebst Spuren von Thonerde und Mangan, endlich Quellsäure und Quellsatzsäure nach. Das gekochte Wasser enthielt an Säuren und sie vertretenden Körpern Chlor, Spuren von Brom, Schwefelsäure; an Basen Natron, Kali, Kalk, Magnesia. — Durch Eindampfen des Wassers mit Salzsäure u. s. w. wurde endlich nachgewiesen Kieselsäure, sowie Spuren eines Ammoniaksalzes. Negative Resultate gaben die Prüfungen auf Jod, Salpetersäure, Lithion etc.

Quantitative Analyse.

Dieselbe zerfiel der Hauptsache nach ebenfalls in die Zerlegung des beim Kochen entstehenden Niederschlags und in die Abscheidung der im gekochten Wasser enthaltenen Körper. Ersterer wurde in Salzsäure gelöst und die in der Lösung enthaltenen Basen (Eisen, Kalk, Bittererde) nach gewöhnlicher Weise

mit Ammoniak, oxalsaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron unter Zusatz von Ammoniak abgeschieden. — Kalk und Bittererde im gekochten Wasser wurden auf gleiche Weise bestimmt. Zur Isolirung der Alkalien schieden wir die Magnesia mit Barytwasser, den Kalk nebst dem Barytüberschufs mit kohlensaurem Ammoniak ab. Das Kali wurde als Kaliumplatinchlorid, — Schwefelsäure, Chlor und Kieselsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt. Die Totalquantität der Kohlensäure erhielten wir durch Auffangen bekannter Volumina frisch aus der Quelle genommenen Wassers in einer Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak. Die entstandenen Niederschläge wurden mit Salzsäure in einem Apparate zerlegt, der die Quantität der Kohlensäure durch Gewichtsverlust mit gröfster Genauigkeit finden liefs. Zur Controle wurden die Totalquantitäten der Magnesia und des Kalks in unter Zusatz von Salzsäure gekochtem Wasser bestimmt, die Quantität des Kochsalzes wurde controlirt, indem sie einmal aus dem Chlor berechnet wurde und indem wir sie ferner als Gewichtsunterschied der direct gefundenen Menge des Chlornatriums und Chlorkaliums zusammen und der Quantität des aus dem Kaliumplatinchlorid gefundenen Chlorkaliums bestimmten. Die Richtigkeit der Analyse im Ganzen ergiebt sich endlich aus der Uebereinstimmung der Summe der einzeln gefundenen Bestandtheile mit der Quantität des direct gefundenen Gewichtes der fixen Bestandtheile. Alles Weitere läfst sich aus den folgenden Zahlenresultaten ersehen.

1. Bestimmung des Gesammtquantums der fixen Bestandtheile.

112,39 Grm. Wasser gaben scharf getrockneten Rückstand 1,650 = 1,46810 pCt.

2. Bestimmung des Chlors.

1) 112,39 Grm. Wasser gaben 3,707 Chlorsilber
2) 112,39 „ „ „ 3,703 „
Mittel 3,705 „

entsprechend 0,91392 Chlor = 0,81317 pCt.

3. Bestimmung des Totalgehaltes an Kalk.

449,56 Grm. Wasser gaben kohlensauren Kalk 1,096 = 0,24379 pCt.

4. Bestimmung des Kalks, der als kohlensaurer Kalk im Wasser enthalten ist.

1) 899,12 gaben kohlensauren Kalk 1,154 = 0,12834 pCt.
2) 899,12 „ „ „ 1,140 = 0,12679 „
Mittel 0,12756 „

enthaltend Kohlensäure 0,055753.

5. Bestimmung des Kalks der an Chlor und Schwefelsäure gebunden ist, zusammengenommen.

1) 449,56 gaben kohlensauren Kalk 0,5150
2) 449,56 „ „ „ 0,5120
Mittel 0,5135

gleich 0,11421 pCt.

6. Bestimmung des schwefelsauren Kalks.

1348,68 Grm. Wasser gaben 0,0675 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,03967 schwefelsaurem Kalk = 0,00294 pCt., welche entsprechen 0,00216 kohlensaurem Kalk.

7. Bestimmung des Chlorcalciums.

Nach 5. beträgt die Gesammtmenge des Kalks, der an Schwefelsäure und Chlor gebunden ist, ausgedrückt in kohlensaurem Kalk . . . . 0,11421 pCt.
Nach 6. beträgt die Menge des dem vorhandenen schwefelsauren Kalk entsprechenden kohlensauren Kalks . . . . 0,00216 „
bleibt Rest 0,11205

kohlensaurer Kalk = 0,12378 pCt. Chlorcalcium, welche enthalten an Chlor 0,78422.

8. Controle der Kalkbestimmungen.

Nach 4. beträgt die Menge des kohlensauren Kalks 0,12756 pCt.
Ausgedrückt in kohlensaurem Kalk giebt nach 6.
der vorhandene schwefelsaure Kalk . . . . . 0,00216 »
nach 7. das Chlorcalcium 0,11205 »
zusammen 0,24177

Nach 3. wurde als Totalquantum gefunden 0,24379.

9. Bestimmung des Totalquantums der Magnesia.

449,56 Grm. Wasser gaben 0,4152 phosphorsaure Magnesia = 0,09236 pCt.

10. Bestimmung der kohlensauren Magnesia.

899,12 Grm. gaben 0,0072 phosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,00546 kohlensaurer Magnesia = 0,00060 pCt. enthaltend Kohlensäure 0,00030.

11. Bestimmung des Chlormagniums.

1) 449,56 gaben 0,4176 phosphorsaure Magnesia = 0,35624 Chlormagnium = . 0,07925 pCt.
2) 449,56 gaben 0,4060 phosphorsaure Magnesia = 0,34635 Chlormagnium = . . 0,07705 »
Mittel 0,07815 »

enthaltend Chlor 0,057559.

12. Controle der Magnesiabestimmungen.

Die nach 10. gefundene Menge kohlensaurer Magnesia giebt ausgedrückt als phosphorsaure Magnesia 0,00080
Die nach 11. gefundene Menge Chlormagnium giebt in gleicher Verbindung ausgedrückt . . . 0,09160
zusammen 0,09240

Nach 9. wurde als Totalquantum gefunden 0,09236.

13. Bestimmung des Chlorkaliums.

449,56 Grm. Wasser gaben Kaliumplatinchlorid 0,4206 ent-

sprechend 0,12855 Chlorkalium = 0,02863 pCt., welche enthalten an Chlor 0,013589.

14. Bestimmung des Chlornatriums.

Aus dem Chlorsilber wurde als Totalquantum des Chlors gefunden nach 2. . . . . 0,813170 pCt.

Nach 7. enthält das Chlorcalcium	0,078422		
„ 11. „ „ Chlormagnium	0,057559		
„ 13. „ „ Chlorkalium	0,013589		
	zusammen	0,149570	„
	Rest	0,663600	Chlor.

entsprechend Chlornatrium 1,09976 pCt.

15. Controle der Chlornatriumbestimmung.

449,65 Grm. Wasser gaben als Gesammtmenge von Chlornatrium und Chlorkalium 5,029 = . . . 1,11842 pCt.
Nach 13. beträgt das Chlorkalium . . . . . 0,02863 „
bleibt für Chlornatrium 1,08979 „

In 14. fanden wir 1,09976 pCt.

16. Bestimmung des kohlensauren Eisenoxyduls.

1) 449,56 gaben Eisenoxyd 0,0173 = 0,00363 pCt.
2) 449,56 „ „ 0,0160 = 0,00331 „
Mittel 0,00347 „

entsprechend kohlensaurem Eisenoxydul 0,00508 pCt., welches enthält an Kohlensäure 0,00193.

17. Bestimmung der Kieselsäure.

1) 449,56 gaben Kieselsäure 0,0070 = 0,00159 pCt.
2) 449,56 „ „ 0,0075 = 0,00166 „
Mittel 0,00163 „

18. Bestimmung des Totalquantums der Kohlensäure.

1) 360 Cubikcentimeter = 364,31 Grm. Wasser gaben

mit Chlorcalcium und Ammoniak zusammengebracht Niederschlag . . . . 2,6775.

2) 360 Cubikcentimeter gaben ferner 2,6650

Mittel 2,6713

= 0,73387 pCt.

1) 0,3974	dieses	Niederschlags	gaben	Kohlensäure	0,1606
2) 0,4321	„	„	„	„	0,1756
3) 0,4292	„	„	„	„	0,1750.

Nach 1.	liefern	100	Th.	Niederschlag	40,41
„ 2.	„	„	„	„	40,63
„ 3.	„	„	„	„	40,77
				Mittel	40,60.

0,73387 Grm. dieses Niederschlags, entsprechend 100 Th. Wasser, liefern demnach 0,29792 Grm. Kohlensäure.

19. Bestimmung der freien Kohlensäure.

Gesammtmenge der Kohlensäure nach 18. 0,29792 pCt.

Gebundene Kohlensäure

1) an Kalk nach 4. . . .	0,05575	
2) an Magnesia nach 10. .	0,00030	
3) an Eisenoxydul nach 16.	0,00193	
zusammen	0,05798	„
bleibt für freie Kohlensäure	0,23994	„

entsprechend 121,19 Cubikcentimeter bei 0° = 127,71 C. C. bei $10^1/_2$° als der Temperatur der Quelle.

20. Vergleichung der durch Abdampfen des Wassers gefundenen Gewichtsmenge fixer Bestandtheile mit der durch Addition der einzelnen erhaltenen als Controle.

Nach 1. liefern 100 Th. Wasser fixen Rückstand 1,46810.

100 Th. Wasser liefern	Chlorkalium . . .	0,02863
	Chlornatrium . .	1,09976
	Chlormagnium . .	0,07815
	Chlorcalcium . .	0,12378
	Schwefelsauren Kalk	0,00294
	Kohlensaur. Kalk .	0,12756
	„ Magnesia	0,00060
	Eisenoxyd . . .	0,00347
	Kieselerde . . .	0,00163
	zusammen	1,46652

Zusammenstellung.

I. 100 Gewichtstheile Mineralwasser enthalten:

A. Fixe Bestandtheile.

a) in wägbarer Menge vorhandene:

Chlornatrium	1,09976
Chlorkalium	0,02863
Chlormagnium	0,07815
Chlorcalcium	0,12378
Schwefelsauren Kalk	0,00294
Kohlensauren Kalk	0,12756
Kohlensaure Magnesia . . .	0,00060
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,00508
Kieselerde	0,00163

b) in unwägbarer Menge vorhandene:

Bromnatrium.
Thonerde.
Kohlensaures Manganoxydul.
Quellsäure.
Quellsatzsäure.
Organische Materie.

Summe der fixen Bestandtheile 1,46813

B. Flüchtige Bestandtheile.

Freie Kohlensäure 0,23994
Chlorammonium, Spuren.

Summe aller Bestandtheile 1,70807.

Die 0,23994 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen, wenn man unter 1 Theil 1 Grm. versteht, bei der Temperatur der Quelle 127,71 Cubikcentimeter.

Nach dem gefundenen specifischen Gewicht sind 101,199 Gewichtstheile Mineralwasser = 100 Volumtheilen. 100 Gewichtstheile des Wassers enthalten aber 127,71 Cubikcentimeter Kohlensäure, 101,199 sonach 129,241. — 100 Volumtheile Mineralwasser enthalten demnach 129,241 Volumina Kohlensäure.

II. Ein Pfund Wasser = 16 Unzen = 7680 Gran enthält:

A. Fixe Bestandtheile.

Chlornatrium	84,461568	Gran.
Chlorkalium	2,198784	„
Chlormagnium	6,001920	„
Chlorcalcium	9,506324	„
Schwefelsauren Kalk	0,225792	„
Kohlensauren Kalk	9,796608	„
Kohlensaure Magnesia	0,046080	„
Kohlensaures Eisenoxydul	0,390144	„
Kieselerde	0,125184	„
Summe der fixen Bestandtheile	112,752404	„

B. Flüchtige Bestandtheile.

Freie Kohlensäure	18,427392	„
Summe aller Bestandtheile	131,179796	„

18,427392 Gran Kohlensäure entsprechen 41,35712 Cubikzollen (1 Pfund Wasser = 32 Cubikzoll).

Das Wasser des neuen Ludwigsbrunnens gehört seiner Zusammensetzung nach zu den eisenhaltigen erdigsalinischen Säuerlingen.

Analyse einiger Bohnerze (Raseneisensteine);

von Dr. *J. Gottlieb*.

Die Analyse der Ivaner Bohnerze von Hrn. Prof. Redtenbacher*) gab mir Veranlassung, in dessen Laboratorium die Zusammensetzung einiger Bohnerze von verschiedenen Fundorten zu untersuchen, welche ich nebst den naturhistorischen Notizen

*) Annalen der Chemie Bd. XLI. S. 308.

der Güte des Hrn. Partsch, Custos am k. k. Mineralienkabinette in Wien, zu verdanken habe.

Die erste Varietät *(I.)* aus dem Gouvernement Olonetz in Rufsland, ist fast kugelrund, oberflächig von einem bräunlich gelben Pulver bedeckt, leicht zersprengbar und zerreiblich, von dünnschaliger Zusammensetzung, im Bruche uneben, auf den Absonderungsflächen matt bis wenig glänzend, gepulvert braun, ohne Wirkung auf die Magnetnadel. Spec. Gew. 3,140 — 3,200, Härte 2,5 — 3,0.

II. Bohnerz aus Buzias im Banat, ist dem Obigen sehr ähnlich, weniger regelmäfsig und gröfser, die Oberfläche ziemlich glatt, gepulvert dunkelbraun. Spec. Gew. 2,460 — 2,843, Härte 2,0 — 2,5.

III. Bohnerz aus dem Flusse Santée in Nord-Carolina, Nordamerika. Derbes theilweise mit einer schmutzig-gelben sich auch ins Innere ziehenden Substanz bedecktes und ein Aggregat von rundlichen krummschaligen Massen darstellendes Stück. Die einzelnen Zusammensetzungs-Stücke, denen der vorerwähnten beiden Varietäten vollkommen ähnlich, nur etwas rauher und auf den Flächen schimmernder. Das Pulver schwarzbraun. Spec. Gew. 2,648 — 2,660. Härte 2,5 — 3,5.

Als Hauptbestandtheile aller drei Bohnerze sind Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxyd und Wasser anzuführen. Sie enthalten ferner in kleiner Menge eine organische Substanz. Aus den Versuchen, welche ich darüber anstellte, ergab sich, dafs in *I.* eine stickstoffhaltige Substanz vorhanden sey, während sie in den beiden andern Varietäten fehlt. Indem nämlich *I.* bei Behandlung mit Kalihydrat in der Glasröhre deutlich Ammoniak entwickelte, liefs sich letzteres bei gleichem Verfahren in *II.* und *III.* nicht nachweisen. In der Glühhitze gaben *I.* und *II.* ein stark brenzlich riechendes Wasser, was in weit geringerem Grade bei *III.* der Fall war. *I.* wurde dabei stark geschwärzt

und magnetisch. Da ich von *L.* eine geringe Menge auf einen speciellen Versuch zur nähern Bestimmung der organischen Substanz verwenden konnte, so wurde diese in verdünnter Kalilauge durch längere Zeit gekocht, wobei sich letztere licht braungelb färbte. Nach Uebersättigung des Filtrats mit Essigsäure und Zusatz einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kupferoxyd zeigte sich bald ein geringer lichtbrauner Niederschlag, welcher in Ammoniak löslich war und überhaupt in seinem Verhalten mit dem quellsatzsauren Kupferoxyd identisch zu seyn schein. Allein kohlensaures Ammoniak gab in der davon abfiltrirten Flüssigkeit keinen Niederschlag von quellsaurem Kupferoxyd und diese blieb selbst nach Verlauf von einigen Tagen klar.

Ein anderer bemerkenswerther Bestandtheil sämmtlicher drei Varietäten, das Kobaltoxyd, ist in so geringer Menge darin vorhanden, dafs es nur bei *III.* quantitativ bestimmt werden konnte. Das Ungewöhnliche dieser Erscheinung bestimmte mich, alle im Verlaufe der Analyse in Anwendung gebrachte Reagentien, so wie das Filtrirpapier auf einen Gehalt von Kobaltoxyd zu prüfen, welche Versuche aber sämmtlich ein negatives Resultat gaben, so wie jene, welche nach Rose, Berzelius und Otto zur Auffindung der etwa vorhandenen Phosphorsäure angestellt wurden *). In *III.* fanden sich überdies Spuren von Chlor.

Der Gang der Analyse war in Kürze folgender. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde im Platintiegel anhaltend geglüht, mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, von dem unlöslichen graulich weifsen Rückstand abfiltrirt, und durch Kalihydrat die Thonerde vom Eisen- und Manganoxyd getrennt. Die Scheidung des Eisenoxyds von Manganoxydul geschah mit bernsteinsaurem Ammoniak, die des Mangans von der geringen Menge Kobalt als Schwefelmetalle, bei deren Behandlung mit sehr ver-

---

*) Die H. H. Wertheim und Bachofen haben bei neuerdings angestellten Analysen ebenfalls Kobaltoxyd in den Bohnerzen gefunden.

dünnter Chlorwasserstoffsäure das Schwefelkobalt auf dem Filter zurückblieb. Die salpetersaure Lösung desselben gab deutlich die Reactionen des Kobaltoxyds. Das Chlor bei *III.* und das Wasser wurden durch directe Versuche bestimmt, der Verlust aber als Kalk- und Talkerde, welche sich ebenfalls in sehr geringer Menge nachweisen liefsen, organische Substanz und Kobaltoxyd angenommen.

Beim Kochen des in Säuren unlöslichen Rückstandes mit einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron gab derselbe Kieselerde an letztere ab, jedoch in wechselnden Mengen, deren Sauerstoffgehalt mit dem der basischen Oxyde in keinen Zusammenhang gebracht werden konnte. Die Kieselerde scheint demnach von beigemengtem Quarzsand herzurühren.

I. 2,258 Substanz gaben 0,313 Wasser, 1,700 Eisenoxyd, 0,055 Thonerde, 0,039 Manganoxyduloxyd, 0,113 unlöslichen Rückstand.

II. 0,927 Substanz gaben 0,063 Wasser, 0,247 Eisenoxyd, 0,079 Manganoxyduloxyd, 0,015 Thonerde, 0,504 unlöslichen Rückstand.

III. 1,901 Substanz gaben 0,132 Wasser, 0,360 Eisenoxyd 0,318 Manganoxyduloxyd, 0,022 Thonerde, 0,006 Chlor, 0,005 Kobaltoxyd, 1,015 Sand.

Diefs macht in hundert Theilen:

I.

		Sauerstoff.
Wasser	13,862	— 12,322
Eisenoxyd	75,287	
Manganoxyd	1,813	— 24,795
Thonerde	2,492	
Rückstand	5,004	
Quellsatzsäure (?) Kobaltoxyd, Kalk- u. Talkerde	1,542	
	100,000	

II.

		Sauerstoff.
Wasser	6,796	— 6,041
Eisenoxyd	26,645	
Manganoxyd	8,846	— 11,602
Thonerde	1,618	
Rückstand	54,375	
Organ. Substanz, Kobaltoxyd, Kalk- u. Talkerde	1,720	
	100,000.	

III.

		Sauerstoff.
Wasser	6,943	— 6,171
Eisenoxyd	18,933	
Manganoxyd	17,303	— 11,580
Thonerde	1,157	
Kobaltoxyd	0,261	
Chlor	0,368	
Rückstand	53,393	
Organische Substanz, Kalk- und Talkerde	1,642	
	100,000.	

Der Sauerstoff der basischen Oxyde verhält sich also zu dem des Wassers wie 2 zu 1, was genau der Zusammensetzung des Eisenoxydhydrates entspricht, in welchem bei den untersuchten drei Varietäten das Eisenoxyd zum Theil durch Manganoxyd und Thonerde in wechselnden Mengen ersetzt ist, was auch bei den Iwaner Bohnerzen stattfindet.

Die allgemeine Formel der obigen Bohnerze wäre demnach: $2\left\{\begin{matrix}Fe_2\\Mn_2\\Al_2\end{matrix}\right\}2\,O_3 + 3\,H_2O.$

Ueber eine neue Reihe von Verwandlungsproducten aus der Chinasäure.

Eine Untersuchung der Destillationsproducte der Chinasäure, die noch nicht beendigt ist und deren Einzelnheiten ich später ausführlich mittheilen werde, hat zu den folgenden Resultaten geführt:

A. Das halb liquide, halb krystallinische Product von der Destillation der Chinasäure besteht in der Hauptsache 1) aus Benzoësäure, 2) aus einer der salicyligen Säure oder Carbolsäure sehr ähnlichen liquiden, flüchtigen Säure, und 3) aus einem neutralen krystallisirbaren Körper.

B. Dieser letztere Körper krystallisirt in farblosen, 6seitigen Prismen und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Er ist ausgezeichnet durch sein merkwürdiges Verhalten zu oxydirenden Substanzen. Vermischt man seine Lösung mit aufgelöstem Eisenchlorid, so färbt sie sich sogleich schwärzlich roth und nach wenigen Augenblicken erfüllt sich die Flüssigkeit mit den prachtvollsten grünen, metallglänzenden Krystallnadeln. Gleich dem Eisenchlorid wirken Chlor, Salpetersäure, salpetersaures Silberoxyd, chromsaures Kali. Aus dem Silbersalz wird dabei das Silber metallisch ausgeschieden, aus dem chromsauren Salz grünes Chromoxyd.

C. Der so gebildete grüne Körper ist dem Murexid sehr ähnlich, übertrifft es aber noch an Glanz und Schönheit; am ähnlichsten sind Glanz und Farbe dem metallischen Goldgrün der Canthariden, der Goldkäfer, den Colibrifedern. Der Act seiner Bildung ist eines der glänzendsten Krystallisations-Phänomene; denn selbst bei sehr kleinen Menge werden die Krystalle Linien lang, und es ist leicht, sie von Zolllänge zu erhalten. In kaltem Wasser ist er so gut wie unlöslich. Von Alkohol wird er mit

rother Farbe aufgelöst; beim Verdunsten krystallisirt er wieder in grünen Prismen.

D. Beim gelinden Erwärmen für sich oder mit Wasser zerlegt sich dieser grüne Körper in eine farblose, krystallinische, in Wasser lösliche Substanz und in das von Woskresensky entdeckte *Chinoyl*, welches sich sublimirt.

E. Uebergiefst man den grünen Körper mit schwefliger Säure, so löst er sich allmählich zu einer farblosen Flüssigkeit auf, aus der man nach dem Concentriren wieder die farblosen sechsseitigen Prismen *B* erhält. Eben so wirkt Zinnchlorür.

F. Diese beiden Körper, den farblosen *B* und den grünen *C*, kann man unmittelbar aus dem Chinoyl hervorbringen, wenn man dieses der Einwirkung reducirender Materien, d. h. der Einwirkung von Wasserstoff im Ausscheidungszustand aussetzt. Tropft man in eine gesättigte Lösung von Chinoyl schweflige Säure oder Zinnchlorür in richtiger Menge, so erfüllt sie sich nach wenigen Augenblicken mit den prachtvollsten grünen, metallglänzenden Prismen. Auch ist diefs die vortheilhafteste Bereitungsmethode dieses Körpers. — Eben so bildet er sich, wiewohl weniger rasch, wenn man in eine Chinoyllösung Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul legt; wenn man in eine mit Salzsäure schwach sauer gemachte Chinoyllösung Zink stellt oder den galvanischen Strom hindurchleitet.

G. Mischt man die Chinoyllösung mit einem Ueberschufs von Zinnchlorür oder schwefliger Säure, so geht die Wirkung weiter und man erhält die farblosen 6seitigen Prismen. Die einfachste Bereitungsmethode dieses letzteren Körpers ist, schweflige Säure in ein Gemenge von Wasser und Chinoyl zu leiten, bis sich letzteres ganz aufgelöst hat, und die Lösung zur Krystallisation abzudampfen. Die gebildete Schwefelsäure bleibt in der Mutterlauge und ist bei gelinder Wärme ohne Wirkung auf die Krystalle.

H. Die merkwürdigste Bildungsweise der grünen Krystalle

ist durch wechselseitige Einwirkung des farblosen Körpers *B* und des Chinoyls. Vermischt man die Lösungen beider, so vereinigen sie sich augenblicklich zu den grünen Krystallen. Aehnlich wirkt Alloxantin, welches dabei in Alloxan verwandelt wird.

I. Leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch eine Chinoyllösung, so färbt sie sich sogleich roth, dann trübt sie sich und es schlägt sich in großer Menge ein dunkler flockiger Körper nieder, der nach dem Trocknen eine dunkel olivengrüne, lockere Masse bildet, die einen schwachen mercaptanartigen Geruch besitzt. Dieser Körper ist mit tief gelbrother Farbe in Alkohol leicht löslich. Beim Verdunsten bleibt er als eine schwarzgrüne, glänzende, amorphe Masse zurück. Er ist eine organische Schwefel-Verbindung und enthält über 19 pCt. Schwefel.

K. Die von diesem Körper abfiltrirte farblose Flüssigkeit hinterläfst nach dem Verdunsten eine farblose, krystallisirende, aber leicht veränderliche zweite Schwefelverbindung, dadurch ausgezeichnet, dafs aus ihrer Lösung in Wasser durch dieselben oxydirenden Einflüsse, wodurch aus dem Körper *B* die grünen Krystalle erzeugt werden, ein hellbrauner, fast wie Eisenoxydhydrat aussehender Körper gefällt wird, der eine dritte organische Schwefelverbindung ist. Er ist in Alkohol mit röthgelber Farbe löslich und scheint daraus krystallisiren zu können.

L. Leitet man Tellurwassserstoffgas durch eine Chinoyllösung, so wird es sogleich zersetzt unter Fällung eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist reines Tellur. Das Chinoyl aber findet man in den farblosen krystallisirenden Körper *B* verwandelt.

M. Das Chinoyl ist . . . . . . = $C_{15}H_{10}O_5$ (Woskr.).
Der grüne Körper *C* . . . . . . = $C_{15}H_{10}O_5 + 2H$.
Der farblose Körper *B* . . . . . . = $C_{15}H_{10}O_5 + 4H$.
Die olivengrüne Schwefelverbindung = $C_{15}H_{10}O_5 + 2H_2S$ (?).

W.

Ueber eine Verbindung von wasserhaltiger Cyansäure mit Chlorwasserstoff.

Dieser Körper wurde zufällig erhalten bei dem Versuche, Cyansäure durch Zersetzung von cyansaurem Kali *) mit Chlorwasserstoffsäuregas darzustellen. Legt man das wohl getrocknete Salz in ein langes Rohr oder in eine tubulirte Retorte und leitet das durch Chlorcalcium getrocknete Gas darüber, so erhitzt es sich stark und es destillirt eine farblose Flüssigkeit ab, verschieden von der Cyansäure dadurch, dafs sie sich nicht augenblicklich zersetzt, sondern in verschlossenen Gefäfsen Tage lang erhält. Erhitzt man das Salz in dem Gase, so entsteht diese Flüssigkeit nicht. Stets bildet sich zugleich viel Cyamelid (unlösliche Cyanursäure), das bei der Auflösung des Chlorkaliums in Wasser zurückbleibt. Am besten scheint sich das cyansaure Silberoxyd zur Bildung dieser Verbindung zu eignen.

Sie ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Liquidum von heftigem Geruch, in dem man den der Cyansäure und den der Chlorwasserstoffsäure erkennt. In feuchter Luft oder beim Daraufhauchen fängt sie sogleich an zu brausen und zu schäumen, indem sie sich in Kohlensäure und in eine feste Salzmasse, in Salmiak verwandelt. Mit Wasser zersetzt sie sich unter heftiger Erhitzung und Entwicklung von Kohlensäuregas. In der klaren Lösung findet man nichts als Salmiak. Mit Alkohol zersetzt sie sich, ebenfalls unter starker Erhitzung, in Salzsäure und Cyanursäure-Aether. Beim Erwärmen für sich verwandelt sie sich in Salzsäure und in Cyamelid. Diefs ist der Grund, warum man sie nicht erhält, wenn man bei ihrer Bereitung Wärme anwendet oder wenn das Salz sich von selbst zu stark erhitzt. In einer zugeschmolzenen engen Röhre erhält sie sich bei 0° unver-

*) Ueber die vortheilhafteste Bereitung dieses Salzes siehe Handwörterbuch der Chemie Art. *Cyansaure Salze.*

ändert; bei gewöhnlicher Temperatur aber erstarrt sie allmählich, jedoch nur sehr langsam, zu einer krystallinischen Masse, die aus Salmiak und Cyamelid besteht, während Kohlensäure und Salzsäuregas frei werden und sich bis nahe zum Condensationspunkt comprimiren.

Alle diese Eigenschaften könnte auch eine bloße Auflösung von Chlorwasserstoffsäure in wasserhaltiger Cyansäure haben. Allein gegen diese Annahme spricht die constante Zusammensetzung, die dieser Körper hat. Nach seiner Entstehungsweise und nach der Art, wie er sich mit Wasser zersetzt, könnte er eine Verbindung von 1 At. Cyansäure, 1 At. Wasser und 1 Aeq. Chlorwasserstoff seyn. Er müßte dann 44,4 pCt. Chlor enthalten. Zwei Chlorbestimmungen, mit Substanz von verschiedener Bereitung, gaben 45,0 und 44,04 pCt. Chlor.

Bei der einen Analyse gaben 0,2395 Grm. der Substanz, mit Wasser zersetzt, 0,437 Chlorsilber = 45,0 pCt. Chlor; bei der andern gaben 1,025 Grm. Substanz 1,830 Chlorsilber = 44,04 pCt. Chlor. Zur Entfernung aller überschüssigen Salzsäure war zuvor durch das Gefäß, in welchem sie sich bei der Bereitung angesammelt hatte, getrocknetes Wasserstoffgas durchgeleitet worden. Sie wurde dann durch Aufsaugen in sehr dünne, gewogene Glaskugeln gefüllt, diese zugeschmolzen, gewogen und dann in einem verschlossenen Gefäße unter Wasser durch Schütteln zerbrochen.

Die empirische Formel für die Zusammensetzung dieses Körpers wäre demnach = $C_2 N_2 O$, aq. + $H_2 Cl_2$. Ich lasse es vorläufig dahin gestellt seyn, ob hierdurch seine wahre Zusammensetzungsweise ausgedrückt wird, da eine solche Verbindung einer Sauerstoffsäure mit einer Wasserstoffsäure bis jetzt ganz ohne Beispiel ist. Wahrscheinlicher könnte es aussehen, sie als eine Verbindung von Cyanchlorid mit 2 At. Wasser zu betrachten = $C_2 N_2 Cl_2$ + 2 aq. Aber hiergegen spricht der Umstand, daß das Cyanchlorid für sich leicht die Eigenschaft hat, sich mit

Wasser zu zersetzen, während sich diese Verbindung so momentan damit zersetzt. Auch erinnert ihr Geruch nicht im Entferntesten an den des Cyanchlorids.

Cyansaures Silberoxyd, mit trocknem Schwefelwasserstoffgas in Berührung gebracht, erhitzte sich stark und verwandelte sich in Schwefelsilber und in Cyamelid. — Es bleibt noch übrig, zu versuchen, ob mit Jod- und mit Bromwasserstoffsäure analoge Verbindungen hervorgebracht werden können.

W.

Ueber die Anfertigung von Lichtbildern und die dabei zu beobachtenden Manipulationen;

vom Apotheker *Carl Reifser* jun. in Wien*).

Die wesentlichen Bedingnisse zur Erzeugung guter Lichtbilder sind:

1) *Das zweckmäfsige Poliren der Platten und das richtige Erkennen einer vollkommen gut polirten Oberfläche des Silbers.*

Um ersteres zu erreichen, wird die silberplattirte Kupferplatte (Plaqué) auf ein mit dünn gewalztem und schwach mit Terpentinöl benetztem Caoutchouc überzogenes kleines Holzstativ fest angedrückt, so zwar, dafs die Silberfläche der Platte nach

*) Der Herr Verfasser, welcher durch seine Reisen in Deutschland und Frankreich als ein vollendeter Künstler in der Verfertigung von Lichtbildern bekannt ist, hat sich, aus rein wissenschaftlichem Interesse, entschlossen, zum Nutzen aller Liebhaber des Schönen, sein Verfahren in allen seinen Theilen bekannt zu machen. Ich selbst habe hier Gelegenheit gehabt, durch ihn selbst seine Methode genau kennen zu lernen, sie giebt die schönsten Bilder, die man nur sehen kann, von den mannigfaltigsten hellen und dunkeln Farbentönen; der tiefe schwarze Metallglanz der Platte verschwindet völlig und die Bilder sind den schönsten Stahlstichen gleich und durch Baumwolle z. B. nicht mehr verwischbar, sondern dauernd fixirt. J. L.

oben, die Kupferfläche aber auf dem Caoutchouc zu liegen kommt, und nun zuerst mit fein geschlämmtem und durch einige Tropfen Alkohols mäfsig befeuchtetem Tripel, unter Mitanwendung eines Bäuschchens ganz zarter Baumwolle, kreisförmig und mit mäfsig starkem Druck geschliffen, bis die Platte ziemlich matt blank erscheint. Hierauf bestäubt man die so vorgerichtete Platte von neuem, jedoch diesmal *ohne* Zusatz von Alkohol, mit etwas Tripel, und schleift ganz in derselben Weise einige Minuten, oder überhaupt so lange, bis die zu dieser Operation angewandte Baumwolle ein grauschwarzes Ansehen zeigt, und die Platte einen schon etwas reineren, obwohl noch immer etwas matten Spiegel angenommen hat. Nach dieser Procedur schreitet man zum eigentlichen *Poliren* der Platte. Zu dem Ende bestäubt man die Platte mit sehr fein geschlämmtem Englischroth (auch Colcothar oder Polirroth genannt) und sucht dieses Pulver mittelst reiner Baumwolle, unter ganz schwachem Druck, so gleichförmig als nur immer möglich, auf der Platte in fortwährend kreisförmiger Bewegung herumzuführen, oder überhaupt die Platte so lange zu poliren, bis die Oberfläche derselben vollkommen spiegelblank erscheint. Hierauf polirt man die Platte in entgegengesetzter, aber ebenfalls kreisförmiger Bewegung, und beendet den Prozefs des Polirens endlich damit, dafs man die Platte nur nach *einer*, und zwar nach *der* Richtung polirt, die senkrecht ist zu der, auf welcher das Bild auf der Platte nachher zu stehen kommen soll. Man erkennt eine vollkommen gut polirte Platte zum Theil schon daran, dafs durch ein leises Behauchen mit dem Munde der Hauch auf der Silberfläche ganz homogen weifs erscheint, und *vollkommen fleckenlos* schnell wieder verschwindet; besser aber ist es zur Beurtheilung einer regelrecht ausgeführten Politur, die Platte einem weifsen Papiere oder einem andern weifsen Gegenstande entgegen zu halten, so zwar, dafs das Papier dem durch das Fenster eindringenden Tageslichte gegenüber, die Platte dagegen mit der Rückseite dem Fenster

zugewendet wird. Hierbei erkennt man sogleich, ob die Platte vollkommen regelrecht, oder nur scheinbar gut polirt worden war. Zeigt sich nämlich die polirte Oberfläche bei dieser Probe noch wolkig oder stellenweis dunkel oder streifig, so kann man versichert seyn, dafs auf solcher Fläche kein gutes Lichtbild hervortreten wird; man mufs daher in diesem Falle mit dem Poliren noch so lange fortfahren, bis erwähnte Mängel gehoben sind. Hierbei mufs ich noch die Bemerkung einschalten, dafs es ganz unerläfslich ist, die Baumwolle, womit man das Poliren beendigen will, mit dem Polirroth stets gut imprägnirt zu lassen; und *nie mit blofser Baumwolle allein* über die Platte hinzufahren, denn in einem solchen Falle würde man die vollkommen reine Metallfläche wieder mit einem kaum sichtbaren fetten Hauche bekleiden, der zur Entstehung schmutzig grauer Bilder Veranlassung geben würde.

2) Das Bekleiden der Platte mit einer Jodsilberschicht.

Das Jodiren geschieht, indem man die rein polirte, in einem passenden Rahmen gefafste Platte über eine stark mit Wasser verdünnte Jodchlorürlösung (der man erforderlichen Falls auch wohl etwas *Bromwasser* zusetzen kann), die sich in einem mit wohlabgeschliffenen Rändern versehenen flachen Porzellangefäfse befindet, und zwar in einer Entfernung von ungefähr 4 Linien vom Niveau der Flüssigkeit, horizontal hinlegt, sie in kurzen Zwischenräumen, bei sehr schnellem Umwenden, und nicht zu grellem Tagesichte, einem weifsen Papiere gegenüber haltend, besieht, und sie augenblicklich den Jodchlorürdämpfen entzieht, sobald man bemerkt, dafs sie einen leicht *röthlichen* Farbenton angenommen, und sie endlich eben so schnell in die dazu dienende vollkommen vor Licht geschützte Kapsel bringt. Zeigt die Platte beim Gelbwerden über der Flüssigkeit schon eine Spur von *grünlichem* Schimmer, so kann man sich die vergebene Mühe sparen, sie in der *camera obscura* dem Lichte auszusetzen, sondern wird gut thun, sie lieber wieder von neuem

abzuschleifen und zu poliren. Die Ursache der grünlichen Färbung der Platte ist gewöhnlich die Transpiration der Hand während des Polirens, besonders wenn man zu wenig Baumwolle genommen, und defshalb mit den Fingern der Platte zu nahe kam. Aufserdem ist es nöthig, dafs das Gefäfs, worin sich die Jodchlorürlösung befindet, bedeutend breiter und länger sey, als die darauf zu legende polirte Platte, indem sonst die Oberfläche der Flüssigkeit zu sehr concav, und eben defshalb die Platte in ihren mittleren Theilen weniger jodirt werden würde. Um diesen Uebelstand aber gänzlich zu umgehen, möchte es gut seyn, eine mit verdünnter Jodchlorürlösung getränkte Filzscheibe in jenes Porzellangefäfs einzulegen, um dadurch wo möglich eine recht gleichförmige Evaporation zu bewirken.

Vor dem Einstellen der Platte in die Camera obscura ist wohl zu merken, dafs das Instrument, im Verhältnisse zu dem abzubildenden Gegenstande, weder zu hoch, noch zu niedrig, sondern in proportionaler Höhe horizontal aufgestellt werde, wobei aber auch vorzüglich noch das zu berücksichtigen ist, dafs mehrere zugleich abzubildende Gegenstände, so wie die einzelnen Theile des menschlichen Körpers, möglichst in eine gleiche Linie (d. h. keiner dem Apparate näher oder entfernter, als der andere) gebracht werden, indem sonst bedeutende Verkürzungen oder Verlängerungen entstehen würden, die allerdings zu starken Verzeichnungen Veranlassung geben müfsten. Ist dieses alles berücksichtigt, und der Fokus der Gläser scharf eingestellt, so setzt man durch momentanes Oeffnen des Objectivglases, die vorbereitete Platte und zwar nach Mafsgabe der Lichtintensität, eine kürzere oder längere Zeit der Einwirkung des hellen Tageslichtes aus, und bringt sie dann, nach eben so schnell erfolgter Verdeckung des Objectivglases, mit der bekannten Vorsicht in den Quecksilberkasten, worin man sie so lange läfst, bis das Bild deutlich und scharf genug hervorgetreten ist. Um nun die durch das Licht nicht afficirte röthliche Jodsilberschicht gänz-

lich von der Platte zu entfernen, ist es am rathsamsten, die Platte, statt sie unter Kochsalzlösung mit einem Stückchen Zink zu berühren, vielmehr (nachdem man sie zuvor auf der *Rückseite*,*) durch schwaches Abwischen mit der Hand ihres Quecksilberanfluges beraubt) in eine sehr verdünnte Lösung von unterschwefligsaurem Natron (aus 6 Unzen destillirtem Wasser und 1 Drachme Salz bestehend) recht behende einzulegen, so zwar, dafs die Salzlösung die Platte nicht langsam und etwa nur stellenweis, sondern wo möglich auf allen Theilen gleichzeitig benetzt, sie unter der Salzlösung etwas hin und her bewegt, und erst dann, wenn sie gehörig weifs geworden, mit einer reichlichen Quantität destillirten oder Regenwassers in etwas geneigter Lage abspült. Nachdem sie so rein abgewaschen, legt man sie wagrecht auf einen verlängerten Messingrahmen oder Rost, giefst aus einer Höhe von 3 — 4 Zoll eine ungefähr 1 Linie dicke Schicht Goldsolution (deren Bereitung späterhin angeführt werden wird) darauf, und erwärmt nun die Platte von unten mit einer kleinen Weingeistlampe, die man in fortwährend kreisförmig horizontaler Bewegung erhält, so lange, bis das Bild mit einem sehr kräftigen schönen Farbentone hervorgetreten ist, wobei man sich aber vorzusehen hat, die Platte ja nicht *zu stark* und *zu lange* zu erhitzen, in welchem Falle sich das ganze Bild plötzlich abblättern, und von der Silberfläche völlig losgetrennt werden würde. Man erkennt den richtigen Zeitpunkt, bei welchem man das Erhitzen der Platte einzustellen hat, daran, dafs der *Hintergrund* im Bilde eine *helle, klare* Farbe angenommen.

Bei diesem Erwärmen der mit der Goldsolution bedeckten Silberplatte entstehen auf derselben in einiger Zeit kleine Luftbläschen, durch die man sich nicht irre machen lassen darf, da sie durch leichtes Anstofsen an den Rahmen oder Rost sogleich wieder entfernt werden können. Hält man das Bild für hinläng-

*) Kupferseite.

lich scharf und deutlich hervorgetreten, so giefse man schnell reines kaltes Wasser darauf, stelle es auf der einen Seite des Rahmens schräg aufwärts, d. h. in einen Winkel von ungefähr 45 Graden, süfse es hier nochmals mit etwas reinem Wasser aus, und trockne es endlich in dieser Stellung durch Darunterhalten der Weingeistlampe, während man gleichzeitig das Verdampfen des Wassers durch leichtes Daraufblasen begünstigt.

Sollten sich bisweilen während des Trocknens gelbe Flecken bilden, so kann man selbe durch nochmaliges Abspülen der Platte mit Wasser und Erhitzen derselben von oben nach unten, leicht wieder entfernen.

Zeigen sich aber beim Erhitzen der mit Goldsolution bedeckten Platte auf derselben *nebelartige* Flecken, so ist dies ein Beweis, dafs das unterschwefligsaure Natron nach dem Entjoden der Platte nicht gehörig entfernt worden war, denn in einem solchen Falle schlägt sich beim Erhitzen der Platte jedesmal ein wenig Schwefel auf das Bild nieder. Würde man sich zum Entjoden der Platte, statt des unterschwefligsauren Natrons, einer Kochsalzlösung unter Berührung mit Zink bedienen, so würde man bei der eben beschriebenen Vergoldungs- oder Fixirungsmethode nur graue, unscheinbar aussehende Bilder erhalten.

Bilder, die man genau nach vorstehender Anleitung gewonnen, werden von keiner Art Licht im mindesten mehr afficirt, und sind so dauerhaft, dafs sie sogar ein schwaches Ueberwischen mit Baumwolle recht gut vertragen.

Zum Schlusse erlaube ich mir nun noch eine sehr einfache und vollkommen gefahrlose Bereitungsweise des Jodchlorürs, die ich erst in der neuesten Zeit für praktisch befunden, und angewandt habe, so wie die Bereitungsweise der Goldsolution hier anzugeben.

a) Bereitung des Jodchlorürs.

Dieses Präparat wird am schnellsten, gefahrlosesten und einfachsten dargestellt, indem man in einer Glasretorte auf bekannte

Art aus Braunstein und Salzsäure Chlor entwickelt, dieses durch eine in den Hals der Retorte luftdicht eingekittete Glasröhre in einen kleinen, etwa 6 Zoll hohen, und 2 Zoll im Durchmesser haltenden Glascylinder, auf dessen Boden sich trocknes, gepulvertes Jod befindet, leitet, und während der Gasentwickelung die sehr bald flüssig werdende, dunkel schwarzbraun aussehende Jodmasse von Zeit zu Zeit mit einem langen Glasstabe umrührt. Ist der gröfste Theil des Jods in diese schwarzbraun aussehende Masse verwandelt, so hört man mit der Entwickelung des Gases auf, denn würde man diese flüssige Verbindung (das Jodchlorür) noch längere Zeit den Chlordämpfen aussetzen, so enstände eine andere feste, gelb aussehende Chlorjod-Verbindung, die zu unserm Zwecke unbrauchbar wäre. Das dunkel schwarzbraun aussehende Jodchlorür versetzt man nun endlich noch mit ungefähr 16 Theilen Wasser, läfst das sich hierbei ausscheidende Jod ruhig absetzen, und gebraucht dann zum Jodiren die darüberstehende schwach röthlich gelb aussehende verdünnte Lösung.

b) Bereitung der Goldsolution.

Man löse 16 Gran krystallisirtes gelbes Chlorgold in 16 Unzen destillirten Wassers, dem man, da das Chlorgold stets etwas sauer reagirt, *einen*, höchstens *zwei* Tropfen Ammoniakflüssigkeit (Liquor ammon. caustic.) unter Umrühren zusetzt. Hierauf bereite man eine aus 50 Gran unterschwefligsaurem Natron und 16 Unzen destillirten Wassers bestehende Salzlösung, mische dann beide mit einander, und zwar mit der Vorsicht, dafs man die auf ein Papierfilter gebrachte Goldsolution *tropfenweise* in die unterschwefligsaure Natronlösung (unter beständigem Umrühren dieser letztern mit einem Glasstabe) einträgt. Das auf diese Weise resultirende Präparat ist vollkommen farblos und wasserklar, während man, wenn man nicht genau nach dieser Vorschrift verfährt, und etwa versucht, die *unterschwefligsaure Natronlösung zur Goldsolution* zu schütten, eine braun-

gelbe Flüssigkeit erhalten würde, die zu vorstehendem Zwecke völlig unbrauchbar wäre.

Ueber Thein und seine Darstellung;

von Dr. *J. Stenhouse.*

Das Verfahren, das ich zur Bereitung des Theins angewandt habe und und welches eben so leicht auszuführen als ergiebig ist, besteht in folgendem: Eine Abkochung von Thee wird zuerst mit einem geringen Ueberschufs vou essigsaurem Bleioxyd versetzt, welches den Gerbstoff und fast den ganzen Gehalt an färbenden Materien niederschlägt. Man filtrirt heifs und verdampft das Filtrat zur Trockne, wo man eine dunkelgelbe Masse erhält, die mit Sand innig gemengt und in Mohrs Apparat zur Sublimation von Benzoësäure gebracht wird. Diesen erhitzt man 10—12 Stunden lang mäfsig in einem Sand- oder besser Metallbad, wo das Thein in schönen weifsen, wasserfreien Krystallen sublimirt; es lagert sich auf dem Papier ab, welches zu diesem Zweck den Topf bedeckt. Man hat hierbei nur zu beobachten, dafs die Temperatur nicht zu hoch steigt, da die Krystalle um so feiner und der Quantität nach reichlicher ausfallen, je langsamer die Operation geleitet wird. In verschiedenen Versuchen erhielt ich nachstehende Mengen:

I. Ein Pfd. grüner Haysan-Thee gab 72 Gran vollkommen weifses Thein und 2 Gran schwach gefärbtes, in allem 74 Gran = 1,05 pCt.

II. 8 Unzen schwarzer Congo-Thee gaben 34,5 Gran reines und 1,5 Gran unreines Thein = 36 Gran = 1,02 pCt.

III. 6 Unzen schwarzer Assam-Thee gaben 36 Gran Thein = 1,37 pCt.

IV. Ein Pfd. wohlfeiler grüner Thee »Iwankay« genannt

gab 69 Gran = 0,98 pCt. Thein. Die Sublimation geschah hierbei etwas zu rasch, da sonst wahrscheinlich etwas mehr erhalten worden wäre.

Wir besitzen 4 Bestimmungen von Thein in verschiedenen Theesorten von Mulder. In chinesischem Haysan-Thee fand er 0,43 pCt. Thein, im Congo-Thee 0,46 pCt., im japanischen Haysan 0,60 und im japan. Congo 0,65 pCt. — Mulder kochte den filtrirten Theeabsud mit Bittererde, verdampfte zur Trockne und zog das Thein aus der trocknen Masse mit Aether aus. Ich habe dieses Verfahren mehrmals wiederholt und fand es sehr mühsam und nicht besonders ergiebig, aufserdem sind immer mehrere Krystallisationen nöthig, was wegen des hohen Preises des Aethers in Grofsbritannien ein zu beachtender Umstand ist.

Von der Gegenwart des Theins hängt, wie ich glaube, der bittere Geschmack des Thee's hauptsächlich ab und man kann eine ziemlich richtige Vorstellung von der Quantität Thein in einer Theesorte aus dem Grade der Bitterkeit erhalten, den sie besitzt. Der Assamthee, der eine so grofse Quantität Thein gab, was äufserst bitter, schien aber hinsichtlich des ätherischen Oels verschieden zu seyn.

Aus dem Caffee läfst sich das Thein, bei geringer Modification des obigen Verfahrens ebenfalls leicht bereiten. Die Caffeebohnen werden nicht geröstet, da hierdurch viel Thein verflüchtigt wird, sondern nur getrocknet und gemahlen oder gepulvert und dann wiederholt mit kochendem Wasser erschöpft. Die filtrirte Abkochung wird zuerst mit basisch essigsaurem Blei gefällt, filtrirt und mit Bleioxydhydrat gekocht, wodurch ein neuer Niederschlag entsteht, der ebenfalls abfiltrirt wird. Die klare Flüssigkeit wird nun zur Trockne verdampft und genau so sublimirt, wie das Theeextract. Von einem Pfund Caffee erhielt ich in mehreren Versuchen von 12 — 18 Gran Thein, welches bisweilen nicht so vollkommen weifs war, als das aus Thee dargestellte; es enthielt etwas brenzliches Oel, von dem es leicht

und fast ohne Verlust durch eine zweite vorsichtige Sublimation befreit wurde.

Mehrere Chemiker haben angegeben, dafs keine der wohlthätigen Wirkungen, welche Thee oder Caffee auf die thierische Oekonomie hervorbringen, von ihrem Theingehalt abzuleiten sey, in so fern darin nur eine so geringe Quantität enthalten sey. Professor Liebig hat indessen bekanntlich die entgegengesetzte Ansicht ausgesprochen und es sehr wahrscheinlich gemacht, dafs das Thein werthvolle medicinische Eigenschaften besitze. Diefs läfst hoffen, dafs practische Aerzte seine Wirksamkeit prüfen und dieselbe den davon gehegten Erwartungen entsprechend finden werden.

Hinsichtlich der Sublimation des Theins habe ich noch einer geringen Aenderung zu erwähnen, welche ich mit Mohr's Sublimirapparat vorgenommen habe. Statt das Filtrirpapier unmittelbar über den Rand des eisernen Topfes zu kleben, befestige ich es an einem beweglichen zinnernen Ring, der genau aufsen an dem Rand des Topfes anschliefst und oben nach innen zu um $^1/_8$ Zoll hervorsteht. Mit dem Papier bedeckt, gleicht der Apparat genau einem kleinen Siebe und man kann den Ring nach Belieben wegnehmen, was den Vortheil gewährt, dafs man die Masse umrühren und so das Ganze gleichmäfsiger erhitzen kann.

Thein im Paraguay-Thee *).

Durch die Güte von Prof. Christison und Gardner erhielt ich eine Quantität Paraguay-Thee oder *»yerba mate«*, wie er genannt wird. Er besteht aus den Blättern und kleinen Zweigen des *Ilex paraguayensis*, die nach starkem Trocknen grob pulverisirt werden. Diese Substanz wird in Südamerika sehr allgemein statt des Thees angewendet. Sie schmeckt sehr bitter, etwas ähnlich dem gewöhnlichen Thee, aber auch nahe zu wie

*) Nach brieflicher Mittheilung hat auch Hr. Lloyd Bullock in London aus dem Paraguaythee einen Stoff erhalten, den er mit dem Thein für identisch erklärt. D. Red.

Samach. Sein Verhalten ist schon vor mehreren Jahren von Trommsdorf *) weitläuftig untersucht worden. Da meine Beobachtungen nahe mit den seinigen übereinstimmen, so erscheint es überflüssig sie hier nochmals zu wiederholen.

Bei der Untersuchung des Paraguay-Thees auf Thein wurde das filtrirte Decoct mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, welches damit einen starken grünlich-gelben Niederschlag gab; in dem Filtrat brachte Bleiessig noch einen hellgelben Niederschlag hervor. Die abgezogene klare Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, wo eine zähe, dunkelbraune, sehr hygroscopische Masse zurückblieb. Unterwirft man einen Theil davon der Destillation, so erhält man lange, platte, dem Thein ganz ähnliche Krystalle in dem Hals der Retorte und gleichzeitig entwickelt sich der eigenthümliche scharfe Geruch, den man bei der Sublimation des Theins immer bemerkt. Der übrig gebliebene Antheil der braunen Masse wurde fein gepulvert und innig mit Sand gemengt, um das Zusammenbacken zu verhüten. Sie wurde dann wiederholt mit Aether geschüttelt und die abgegossene ätherische Auflösung langsam abdestillirt, wo sich schwach gefärbte Krystalle absetzten, die durch wiederholte Krystallisationen vollkommen weifs wurden. In ihrer Krystallform, Geschmack, Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in ihrem ganzen Verhalten, kommen sie mit dem gewöhnlichen Thein überein. Ich habe noch zu erwähnen, dafs ich bei meinen Versuchen mit dem Thein ein sehr gutes Reagens auf diese Substanz gefunden habe, durch welches seine Gegenwart, selbst in geringen Mengen, leicht nachgewiesen werden kann. Es beruht auf dem Verhalten der Salpetersäure zu dem Thein, welches je nach der Quantität der angewandten Säure und der Dauer des Versuchs sehr verschieden ist. Erhitzt man Thein während weniger Minuten mit nur dem 2—3fachen Gewicht rauchender Salpetersäure zum Sieden, so entwickelt sich reichlich salpetrige Säure und man erhält eine

*) Diese Annal. Bd. XVIII. S. 90.

hellgelbe Auflösung. Verdampft man etwas von dieser Flüssigkeit in gelinder Wärme zur Trockne, so bleibt eine dunkelgelbe Masse, die mit einem Tropfen Ammoniak unter gelinder Erwärmung in Berührung gebracht, sich augenblicklich hell purpurroth färbt, welche Farbe sich nicht von der unterscheiden läfst, die bei gleicher Behandlung der Harnsäure entsteht. Diese Purpurfarbe ist bleibend; die wässrige Auflösung hat eine tief carmoisinrothe Nüançe.

Auch in Weingeist ist diese Substanz löslich, jedoch nicht in Aether. Die Farbe wird durch Kali zerstört und nicht, wie beim Murexid in Indigblau übergeführt. Die Materie, welche mit Ammoniak die rothe Farbe liefert, scheint nicht krystallisirbar zu seyn. Da ich nun diese Purpurfarbe ebensowohl mit Thein aus Paraguay-Thee als mit dem aus Thee und Caffee hervorbringen konnte, so hege ich nicht den geringsten Zweifel, dafs beide identisch sind. Die wenigen Grane, die ich aus Paraguay-Thee im reinen Zustande erhielt, erlaubten nicht, eine Analyse davon auszuführen, was ich jedoch in kurzer Zeit nachholen werde.

Der Theingehalt des Paraguay-Thees ist keineswegs bedeutend, jedoch unterliegt es keinem Zweifel dafs ein Theil davon durch die unzweckmäfsige Behandlung in Paraguay verloren geht. Die Aeste des Yerba-Baums werden daselbst abgeschnitten und auf eine Art von hölzernem Rost ausgebreitet, unter welchem ein grofses Feuer brennt. Der Thee ist hiernach einer ziemlich hohen Temperatur ausgesetzt und da das Thein ziemlich leicht sublimirt, so ist es klar, dafs ein nicht unbeträchtlicher Theil davon verjagt wurde.

Es ist, wie schon Prof. Liebig bemerkt hat, gewifs merkwürdig, dafs die anderen drei Pflanzensubstanzen, welche Thein enthalten, wie Thee, Caffee und Guarana, obschon von verschiedenen Pflanzenfamilien abstammend, alle zu erfrischenden Getränken Anwendung gefunden haben. Der Umstand, dafs Paraguay-Thee, der ebenfalls ausschliefslich zu dem nemlichen Zweck

dient, auch Thein enthält, giebt den Ansichten von Liebig eine noch gröfsere Wahrscheinlichkeit.

Ohne Zweifel wird man das Thein noch in anderen Pflanzen oder Pflanzentheilen auffinden. Der leichteste Weg eine Pflanze auf Thein zu untersuchen und der in wenigen Stunden zum Ziele führt, ist der, dafs man den Aufgufs mit basisch essigsaurem Blei fällt, filtrirt und die klare Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Destillirt man alsdann einen Theil der so erhaltenen Masse, so legt sich das Thein, wenn es darin vorhanden ist, in langen Krystallen in dem Hals und an den Seitenwänden der Retorte an.

Untersuchung der Camellia japonica.

Durch die Güte des Prof. Balfour bin ich in den Stand gesetzt worden eine Quantität der Blätter der Chamellia japonica zu untersuchen, eine Pflanze, deren botanische Charaktere denen der Thea Bohea sehr nahe stehen. Ich fand, dafs sie kein Thein enthält, auch zeigt ihr chemisches Verhalten nur wenig Aehnlichkeit mit der der Theepflanze. Sie besitzt kaum etwas von dem bittern, adstringirenden Geschmack, der den grünen und schwarzen Thee auszeichnet, auch scheint sie ganz frei von ätherischem Oel zu seyn. Sie enthält indessen eine geringe Menge eines Gerbstoffs, der durch Eisensalzen olivengrün und sehr reichlich gelb von essigsaurem Bleioxyd gefällt wird. Eine Leimauflösung wird davon nur schwach, Brechweinsteinlösung gar nicht gefällt. Neben Gerbstoff enthält die Camellia auch eine Quantität Schleim, etwas Chlorophyll und eine harz- oder wachsartige Materie. Ich habe auch die Blätter der Stechpalme (Ilex aquifolium) auf Thein untersucht, jedoch ohne Erfolg. In ihrem chemischen Verhalten scheinen sie denen der Camellia japonica ganz ähnlich zu seyn.

Einwirkung der Salpetersäure auf Thein.

Es ist schon oben angeführt, dafs, wenn Thein mit dem 3—4fachen Gewicht starker Salpetersäure kurze Zeit im Sieden

erhalten wird, es sich alsdann unter Entwicklung reichlicher Dämpfe von Stickoxydgas in eine tief gelbe Flüssigkeit verwandelt, die nach dem gelinden Verdampfen zur Trockne beim Erwärmen mit einem Tropfen Ammoniak eine Purpurfarbe liefert, ähnlich der des Murexids. Dieses Verhalten läfst sich als Reagens auf Thein sehr gut benutzen. Die gelbe Flüssigkeit enthält einen sehr löslichen krystallinischen Körper, der nach dem Verjagen der Salpetersäure und Verdampfen der Flüssigkeit zum Syrup in langen harten, farblosen Nadeln krystallisirt. Sie haben einen etwas süfslichen Geschmack und verhalten sich gegen Reagenspapiere neutral oder doch nur schwach sauer. Diese, so wie die roth färbende Materie, scheinen indessen nur Producte der unvollkommenen Oxydation des Theins zu seyn. Erhält man das Thein einige Stunden lang mit einem grofsen Ueberschufs an Salpetersäure im Sieden, bis die Auflösung beim Verdampfen zur Trockne nicht mehr gelb, sondern weifs ist, so erfolgt auf Zusatz von Ammoniak durchaus keine Farbenveränderung mehr. Die gelbe Flüssigkeit, so wie die in Nadeln krystallisirende Materie sind dann verschwunden. Wenn der gröfste Theil der Salpetersäure verdunstet und die Flüssigkeit syrupsdick ist, so erstarrt sie leicht beim Erkalten zu einer Masse, die viele grofse, glänzende Krystalle enthält. Die Mutterlauge scheint hauptsächlich aus sehr zerfliefslichen Ammoniaksalzen zu bestehen. Die Krystalle schmecken süfslich, knistern zwischen den Zähnen und bilden silberglänzende, grofse Blättchen, deren Form nicht zu erkennen ist. Sie lösen sich ungefähr in dem 3fachen Gewicht kaltem und in viel weniger heifsem Wasser, auch sind sie leicht in Alkohol und in Aether löslich. Am besten erhält man sie rein durch wiederholte Krystallisationen aus Wasser und Pressen zwischen Filtrirpapier. Sie verhalten sich gegen Lacmuspapier neutral, sublimiren beim Erhitzen in schönen glänzenden Krystallen und verbrennen leicht mit heller Flamme. Mit Kali erhitzt geben sie kein Ammoniak.

Weder salpetersaures Silberoxyd, noch essigsaures Bleioxyd oder schwefelsaures Eisenoxyd werden davon gefällt oder gefärbt.

Ich hoffe bald in Stande zu seyn die Resultate ihrer Analyse, so wie eine nähere Beschreibung ihres Verhaltens, vorlegen zu können.

Ausgegeben am 8ten April 1843.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des	und	des
Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.		*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band LXIII.		Band LXXXI.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig*.

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1843.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig*.

Band XLVI.

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1843.

Giessen, gedruckt bei *C. Lichtenberger.*

Inhaltsanzeige des XLVI. Bandes.

Erstes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XLVI. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über die Kakodylreihe;

von *R. Bunsen.*

(Fortsetzung.)

Die meinen früheren Arbeiten *) über die rationelle Constitution der Kakodylverbindungen zum Grunde liegenden Ansichten sind aus Beobachtungen geschöpft, welche in ihrer Gesammtheit aufgefafst, keiner mehrfachen Auslegung fähig sind. Es könnte daher überflüssig erscheinen noch weitere Belege für eine Thatsache zu suchen, welche bereits durch alle Mittel erwiesen ist, die der Wissenschaft zu Gebote stehen. Allein ein fortgesetztes Studium dieser merkwürdigen Verbindungsreihe führt noch auf andere Erscheinungen, welche uns einen tieferen Blick in das Wesen der organischen Zusammensetzung thun lassen. Wir pflegen unsere Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen aus ihrer Zusammensetzung und ihren generellen Charakteren — ich möchte sagen aus ihren statischen Verhältnissen fast ausschliefslich zu schöpfen. Die Aeufserung der Kräfte selbst aber, welche die organischen Atome zusammenfügt und trennt, ist der Beobachtung fast völlig unzugänglich geblieben und auf diesem Felde hat nicht selten eine übertriebene Speculation das zu ergänzen gesucht, was die Erfahrung zu erforschen uns bisher versagte. Als ein Ergebnifs solcher Speculationen müssen wir namentlich die extremen Ansichten einer

*) Diese Annal. Bd. XXXVII. S. 1. und Bd. XLII. S. 14.

neueren Schule betrachten, welche das wahre Wesen der organischen Verbindung in einem gänzlichen Mangel jenes binären Gegensatzes zu finden geglaubt hat, der als der wesentlichste Charakter in den Elementen der leblosen Natur hervortritt, und der unter dem gemeinschaftlichen Bande der electrochemischen Theorie eine Reihe von Thatsachen umfafst, welche die Grundlage der heutigen Wissenschaft bilden. Die höheren Verbindungen des Kakodyls sind in dieser Beziehung besonders lehrreich. Sie bieten Erscheinungen dar, welche uns die Ueberzeugung gewähren müssen, dafs sich weder die Verwandtschaft selbst, noch die Verhältnisse unter denen sie in Wirksamkeit tritt bei den Verbindungen der lebenden und todten Natur verschieden darstellen, und dafs wir nichts weniger als berechtigt sind in die Abwesenheit dieses Gegensatzes den Charakter der organischen Verbindung zu setzen. Die experimentellen Resultate der nachstehenden Arbeit, welche die höheren Verbindungsstufen des Kakodyls umfafst, werden mich einer weiteren Erörterung dieser Fragen überheben, und dürften vielleicht ganz geeignet seyn, den Eifer in etwas zu mäfsigen, mit dem man neuerdings nicht selten den herrschenden Ansichten der Wissenschaft entgegentreten zu müssen geglaubt hat.

III. Höhere Verbindungsstufen des Kakodyls.

A. Amphigenverbindungen.

20. Kakodylsäure.

Die Kakodylsäure, welche ich bereits früher unter dem empirischen Namen Alkargen beschrieben habe, entsteht unter sehr merkwürdigen Verhältnissen. Sie bildet sich unter heftiger Wärmeentwicklung durch langsame Verbrennung des Kakodyls und seiner Oxyde. Das freie Radikal, indem es in diese Verbindung übergeht, durchläuft dabei unter fortwährender Aufnahme von Sauerstoff die intermediären Oxydationsstufen, und verwandelt sich in eine zähe, syrupsdicke Flüssigkeit, in der die Säure zum

gröfsten Theile mit dem Oxyde zu einer salzartigen Verbindung vereinigt bleibt. Diese zähe Masse löst sich in wenig Wasser auf; bei gröfserer Verdünnung aber zerfällt sie in Parakakodyloxyd, das sich am Boden als eine ölartige Flüssigkeit aussondert und in aufgelöste Kakodylsäure, welche noch eine beträchtliche Menge des Oxyds zurückhält. Eine ähnliche Zersetzung erfolgt durch Destillation der ursprünglichen Flüssigkeit bei 120° — 130° C. Das Parakakodyloxyd geht dabei gröfstentheils über, während ein Gemenge der salzartigen Oxydverbindung mit freier Kakodylsäure in der Retorte zurückbleibt. Das mit der Säure verbundene, in der erwähnten zähen Flüssigkeit enthaltene Kakodyloxyd wird bei gewöhnlicher Temperatur nur äufserst schwierig oxydirt. Leitet man indessen einen ununterbrochenen Strom Sauerstoff oder Luft bei einer Temperatur von 60° — 70° mehrere Tage lang hindurch, so verwandelt sich der gröfste Theil der Masse in Krystalle von Kakodylsäure, wiewohl es niemals gelingt die letzten Spuren des Oxyds auf diese Weise mit Sauerstoff zu verbinden.

Um dieses Oxyd zu entfernen, unterwirft man die Masse der Destillation, bis die Temperatur ungefähr auf 130° — 140° gestiegen ist, wobei noch eine kleine Menge Parakakodyloxyd übergeht. Die in der Retorte nach dem Erkalten zurückbleibende Masse giebt, zwischen Löschpapier geprefst, ein Product, das durch zweimaliges Umkrystallisiren aus wasserfreiem Alkohol völlig rein erhalten werden kann. Allein die auf diesem Wege erhaltene Ausbeute pflegt nur gering zu seyn, da sich ein nicht unbeträchtlicher Theil des erhitzten Kakodyloxyds bei dem Hindurchleiten des Sauerstoffs verflüchtigt. Man wird dabei aufserdem auf das Unangenehmste durch die entweichenden Dämpfe belästigt, welche die Atmosphäre auf eine unerträgliche Weise verpesten.

Alle diese Uebelstände lassen sich vermeiden, wenn man die Oxydation durch Quecksilberoxyd bewirkt, welches sehr

leicht unter heftiger Erhitzung seinen Sauerstoff an das Kakodyloxyd abtritt. Bringt man diese Stoffe unter einer Wasserschicht mit einander in Berührung, so findet eine solche Temperaturerhöhung statt, dafs die ganze Masse nach wenigen Augenblicken in's Kochen geräth, wenn man sie nicht von aufsen abkühlt oder kaltes Wasser hinzugiefst. Sobald das Gemisch den Geruch nach Kakodyloxyd völlig verloren und sich nach einiger Zeit geklärt hat, giefst man den flüssigen Theil von dem reducirten Quecksilber ab und fügt, um das gebildete kakodylsaure Quecksilberoxyd zu zersetzen, so lange Kakodyloxyd tropfenweise hinzu, bis die Flüssigkeit bei dem Erhitzen kein Quecksilber mehr ausscheidet, und schwach alkarsinartig riecht. Die bei dem Abdampfen erhaltene und in Alkohol gelöste Masse liefert schon bei der ersten Krystallisation ein fast reines Product. Man gewinnt fast die ganze Menge an Säure, welche der Theorie nach erhalten werden kann. 76 Grm. Kakodyloxyd mit 218 Grm. Quecksilberoxyd behandelt, lieferten 88 Grm. Säure, welche der berechneten Menge 92,7 so nahe kommt, als man bei der Unreinheit des angewandten nicht wasserfreien rohen Kakodyloxyds nur immer erwarten kann. Die Entstehung der Säure aus dem Kakodyl oder Kakodyloxyd erklärt sich leicht aus der beistehenden Uebersicht

$$\left.\begin{array}{r} \mathrm{Kd\,O} \\ 2\ \mathrm{Hg\,O} \\ \mathrm{H_2\,O} \end{array}\right\} \begin{array}{c} \mathrm{H_2\,O + Kd\,O_3} \\ \mathrm{Hg_2}. \end{array}$$

Das Kakodyl und sein Oxyd sind indessen nicht die einzigen Verbindungen, welche durch directe Oxydation in Kakodylsäure übergehen. Kakodylsulfür z. B. verwandelt sich, der Luft ausgesetzt, in eine weifse Salzmasse, aus der Aethyloxyd Kakodylsulfid unter Zurücklassung von reiner Kakodylsäure auszieht.

$$\left.\begin{array}{r} 4\ \mathrm{Kd\,S} \\ \mathrm{O_6} \\ 2\ \mathrm{H_2\,O} \end{array}\right\} \begin{array}{l} 2\ (\mathrm{H_2\,O + Kd\,O_3}) \\ \mathrm{Kd\,S + Kd\,S_3}. \end{array}$$

Ich habe in einer früheren Arbeit für das Alkargen die empirische Formel $C_4 H_{14} As_2 O_5$ aufgestellt. Sie ist aus Analysen abgeleitet, welche mit Kupferoxyd ausgeführt wurden. Allein spätere Versuche haben mich überzeugt, dafs durch diese Verbrennungssubstanz ohne Anwendung von Sauerstoffgas keine vollständige Oxydation erreicht werden kann. Ich habe daher die Analyse mit chromsaurem Bleioxyd, so wie mit Kupferoxyd in einer Atmosphäre von Sauerstoff wiederholt und gefunden, dafs die Verbindung nicht 5, sondern nur 4 Atome Sauerstoff enthält. Mit dieser Zusammensetzung stimmt auch die erste meiner früher angestellten Analysen, bei welcher nur eine sehr geringe Menge Substanz angewendet wurde und daher die Verbrennung vollständiger erfolgen konnte, genau überein. Den Arsenikgehalt habe ich bei meinen späteren Versuchen ebenfalls bedeutend höher gefunden. Der Grund dieser Differenz erklärt sich aus der Bildung von Chlorarsenik, welches bei der Oxydation des Alkargens durch chlorsaures Kali, dessen ich mich bei meinen früheren Versuchen bedient habe, nicht ganz vermieden werden zu können scheint. Die nachstehenden Versuche, welche mit allen Vorsichtsmafsregeln angestellt wurden, die bei schwerverbrennlichen Substanzen unerläfslich sind, beseitigen jeden Zweifel über die richtige Zusammensetzung dieser Säure:

I. 0,454 gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,288 Kohlensäure und 0,2048 Wasser.

II. 0,4512 gaben 0,2830 Kohlensäure und 0,1960 Wasser.

III. 0,3526 gaben 0,2234 Kohlensäure und 0,1600 Wasser.

IV. 0,4028 gaben mit Zinkoxyd in einem Verbrennungsrohr geglüht, nach dem Auflösen und Behandeln mit schwefligsaurem Natron und Schwefelwasserstoff 0,4785 schwefelhaltiges Schwefelarsenik. 0,4125 des Niederschlags lieferten nach der Behandlung mit Salpetersäure 0,072 Schwefel und 1,052 schwefelsauren Baryt. Diefs entspricht:

			berechn.	gefunden.		
				I.	II.	III.*)
Kohlenstoff	C_4	= 303,42	17,63	17,44	17,24	17,39
Wasserstoff	H_{14}	= 74,88	5,07	5,01	4,82	5,04
Arsenik	As_2	= 940,00	54,25	56,27		
Sauerstoff	O_4	= 400,00	23,05	21,28		
		1718,30	100,00	100,00.		

Aus der Zusammensetzung der kakodylsauren Salze, auf die ich sogleich zurückkommen werde, ergiebt sich, dafs die freie Kakodylsäure ein Atom Wasser enthält, welches bei höheren Temperaturen nicht daraus abgeschieden, sondern nur durch Basen ersetzt werden kann. Die rationelle Formel derselben ist daher $H_2O + C_4H_{12}As_2O_3$.

Fassen wir die verschiedenen Oxydationsstufen des Kakodyls zusammen, so ergiebt sich die merkwürdige Thatsache, dafs dieses Radikal in drei verschiedenen Verhältnissen direct mit dem Sauerstoff zusammentritt.

1) $C_4H_{12}As_2$ Kakodyl,

2) $C_4H_{12}As_2O$ Kakodyloxyd,

3) $C_4H_{12}As_2O_2 = C_4H_{12}As_2O + C_4H_{12}As_2O_3$,

4) $C_4H_{12}As_2O_3$ Kakodylsäure.

Gehen wir ferner auf das Verhalten zurück, welches die Glieder dieser Reihe darbieten, so ist es nicht zu verkennen, dafs das niedrigste derselben sich zu den übrigen verhält wie ein Metall zu seinen Oxyden. Wir sehen hier wie dort den elektrochemischen Charakter bedingt durch die Zahl der hinzutretenden Sauerstoffatome. Während die niedrigste Verbindung mit einem Atom Sauerstoff eine salzfähige Basis bildet, stellt die

*) Die beiden ersten Analysen sind mit einem durch Quecksilberoxyd erhaltenen Product angestellt, die dritte ist von Herrn Dr. Casselmann mit einer Säure ausgeführt, welche durch directe Oxydation an der Luft erhalten war.

vierte, welche 2 At. Sauerstoff mehr enthält, eine Säure dar, die mit jenem Oxyde zu einem Salze verbunden sich in der dritten wiederfindet. Noch schöner tritt diese Analogie in der Entstehung dieser Stoffe hervor. Das Radikal, indem es unter dem directen Einflusse des Sauerstoffs in die Säure übergeht, durchläuft dabei alle intermediären Oxydationsstufen und die Leichtigkeit, mit der dieselben entstehen, und die dabei freiwerdende Wärme richtet sich wie bei den einfachen Körpern nach dem Grade der Oxydation. Die Erscheinungen, welche die Bildung des niederen Oxyds aus dem Radikal begleiten, deuten augenscheinlich auf eine Verwandtschaft des letzteren zum Sauerstoff hin, welche von der des Kaliums kaum an Energie übertroffen wird. Bei der Bildung der Säure aus dem Oxyde dagegen, welche allein bei höherer Temperatur vollständig und selbst dann nur äufserst langsam erfolgt, sehen wir dieses Vereinigungsbestreben im hohen Grade geschwächt. Bei der Säure endlich ist dasselbe gänzlich erschöpft, so dafs es durch keins der Mittel, deren wir uns zur Erzeugung der höheren Oxydationsstufen bedienen, gelingt, die Zahl der Sauerstoffatome in dieser Verbindung noch zu vermehren.

Zu den interessantesten Beziehungen, welche diese Körperklasse darbietet, gehören unstreitig die ungewöhnlichen Reductionserscheinungen, welche die ihr angehörigen Verbindungen unter dem Einflusse desoxydirender Mittel zeigen. Diese Erscheinungen können uns nur in der Ueberzeugung bestärken, dafs die Verwandtschaft der zusammengesetzten Radikale identisch ist mit der der einfachen, und dafs sich selbst in den accessorischen Phänomenen, welche diese Kraft begleiten, keine Verschiedenheit entdecken läfst.

Wie wir das erste Sauerstoffatom zu dem Radikal mit gröfserer Leichtigkeit hinzutreten sehen, als die beiden anderen, ebenso läfst sich aus den Reductionserscheinungen der Säure der Schlufs ziehen, dafs dieses erste Atom mit gröfserer Ver-

wandtschaft vom Radikal zurückgehalten wird, als die beiden anderen. Denn keine Substanz ist im Stande die Verwandtschaft dieses ersten Atoms zu überwinden, während die Säure eine Reihe von Zersetzungen erleidet, welche auf der Abtrennung der beiden Sauerstoffatome beruhen, durch deren Mehrzahl sie sich von dem Oxyde unterscheidet. Die Reactionen, auf welchen diese Reduction beruht, sind so merkwürdig, dafs es nicht überflüssig seyn dürfte, sie im einzelnen etwas näher zu betrachten.

Schweflige Säure, Oxalsäure, schwefelsaures Eisenoxydul, freies Wasserstoffgas und andere schwächere Reductionsmittel verhalten sich indifferent gegen die Säure. Phosphorige Säure dagegen, mit einer Lösung von Kakodylsäure erwärmt, entwikkelt augenblicklich den penetranten Geruch des Kakodyloxyds, welches bei dem Kochen in weifsen Dämpfen entweicht.

$$\left.\begin{matrix} H_2O + KdO_3 \\ Ph_2O_3 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} KdO \\ Ph_2O_5 \\ H_2O. \end{matrix}\right.$$

Ebenso geht dieser Stoff bei der Digestion mit saurer Zinnchlorürlösung augenblicklich in Kakodylchlorür über, das sich sogleich durch seinen Geruch zu erkennen giebt.

$$\left.\begin{matrix} 2\,SnCl_2 \\ H_2O + KdO_3 \\ H_6Cl_6 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} 4\,H_2O \\ 2\,SnCl_4 \\ KdCl_2. \end{matrix}\right.$$

Eine ähnliche Reduction erfolgt bei dem Kochen einer wässerigen Lösung von Kakodylsäure mit metallischem Zink. Es entsteht dabei kakodylsaures Zinkoxyd und Kakodyloxyd.

$$\left.\begin{matrix} 3\,(H_2O + KdO_3) \\ Zn_2 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} KdO \\ 2\,(ZnO + KdO_3) \\ 3\,H_2O. \end{matrix}\right.$$

Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Kakodylsäure gegen die Wasserstoffsäuren. Leitet man über die völlig getrocknete Verbindung entwässertes Jodwasserstoffgas, so entsteht unter

heftiger Erhitzung Wasser, Jodkakodyl und freies Jod, welches sich nach und nach in dem letzteren auflöst und eine weitere Zersetzung desselben bewirkt:

$$\left.\begin{matrix} H_2O + KdO_3 \\ H_6J_6 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} 4\,H_2O \\ KdJ_2 \\ J_4. \end{matrix}\right.$$

Bromwasserstoffsäure bewirkt eine ähnliche Reaction. Schwefelwasserstoff dagegen erzeugt unter denselben Verhältnissen Kakodylsulfid, Wasser und freien Schwefel:

$$\left.\begin{matrix} 2\,(H_2O + KdO_3) \\ 6\,H_2S \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} 8\,H_2O \\ KdS + KdS_3 \\ S_2. \end{matrix}\right.$$

Phosphorwasserstoff, Arsenikwasserstoff und Ammoniak sind ohne Einwirkung; Chlorwasserstoffgas endlich, in völlig entwässertem Zustande über die trockne Säure geleitet, verbindet sich damit zu einem der Säure entsprechenden basischen Superchlorid, das bei dem Abkühlen zu grofsen strahligen Krystallen gesteht. Alle diese Reactionen sind von einer heftigen Wärmeentwicklung begleitet.

Eine andere Eigenschaft, durch welche sich diese Säure vor allen andern in der organischen Chemie auszeichnet, ist ihre beispiellose Stabilität. Weder rothe rauchende Salpetersäure, noch Salpetersalzsäure, ja nicht einmal ein Gemenge von Schwefelsäure und chromsaurem Kali greift sie im mindesten an. Man kann diese Stoffe damit kochen, ohne dafs weder der Wasserstoff, noch der Arsenik die geringste Oxydation erleidet. Selbst Chromsäure bewirkt nur dann eine von Feuererscheinung und heftiger Explosion begleitete Oxydation, wenn man sie im trocknen Zustande mit der Kakodylsäure erhitzt. Diese ungewöhnliche Beständigkeit des Radikals ist ganz geeignet, uns einen Begriff von der energischen Verwandtschaftskraft zu geben, mit der die constituirenden Atome im Radikal zu einem Ganzen verschmolzen sind. Man begreift daraus, dafs diese Kraft eine un-

gleich gröfsere ist, als diejenige, welche die unorganischen Atome zusammenhält. Denn unter allen unorganischen Verbindungen, welche Arsenik oder Wasserstoff als Elemente enthalten, findet sich keine, welche dem Einflusse des Chlors und der stärkeren Oxydationsmittel unter denselben Verhältnissen, welche auf die Kakodylsäure ohne allen Einflufs sind, widerstände. Wenn wir daher einen Unterschied in der Verbindungsweise der organischen und unorganischen Atome statuiren wollen, so haben wir ihn nur in dem Wesen der organischen Radikale selbst, und namentlich in dem Umstande zu suchen, dafs die einzelnen sie constituirenden Elemente, durch eine gleichsam potenzirte Verwandtschaft mit einander verschmolzen, mehr oder weniger aufhören, an und für sich einen Angriffspunkt der Verwandtschaft zu bilden.

Die Kakodylsäure bietet endlich noch eine besondere Eigenthümlichkeit dar, welche in dem Wesen der organischen Zusammensetzung tief begründet zu seyn scheint. Betrachten wir nämlich die unorganischen Verbindungen des Arseniks in ihren Wirkungen auf den Organismus, so tragen sie insgesammt einen pharmakodynamischen Charakter an sich, der in seinen Hauptsymptomen unabhängig erscheint von der Natur der Verbindung, in welcher sich das Metall befindet, und den wir bei den unverbundenen Oxydationsstufen sowohl, als bei ihren sauren und basischen Salzen, den wir selbst bei der Schwefelverbindung in ähnlicher Weise wiederfinden. Dieser, allen löslichen unorganischen Verbindungen des Arseniks eigenthümliche Charakter geht der Kakodylsäure gänzlich ab, obwohl sie nicht weniger als $71\frac{1}{2}$ pCt. Arsenik und Sauerstoff in demselben Verhältnifs enthält, wie die arsenige Säure. Sie ist selbst in gröfseren Dosen genommen nicht im mindesten giftig. Prof. Kürschner hat dieselbe bei Versuchen benutzt, welche diese Thatsache aufser allen Zweifel setzen, und meine früheren Beobachtungen an Fröschen vollkommen bestätigen. 6 Gran der Säure einem Kanin-

chen in den Magen gespritzt, brachten nicht das geringste Unwohlseyn hervor. 7 Gr. in die Jugularvene gebracht, zeigten sich bei denselben Thieren eben so wirkungslos. Selbst eine Dosis von 4 Gr. Kakodylsäure in die Lunge gespritzt, brachte bei einem Kaninchen keine Vergiftungssymptome hervor. Gehen wir auf den Grund dieser unerwarteten Erscheinung zurück, so bietet sich dafür nur in der Annahme eine Erklärung dar, dafs die Verbindungsweise des Arseniks im Kakodyl eine andere ist, als in seinen unorganischen Verbindungen. Indem es darin aufgehört hat, für sich einen Angriffspunkt der Verwandtschaft zu bilden, hat es zugleich seine Reaction auf den Organismus verloren.

Die Kakodylsäure kann aus ihrer Auflösung in Alkohol in grofsen, wohl ausgebildeten wasserhellen Krystallen erhalten werden, deren Form ich bereits bei einer früheren Gelegenheit genauer beschrieben habe. Diese Krystalle sind an feuchter Luft zerfliefslich, an trockner beständig und ohne allen Geruch. Ihr Geschmack und ihre Reaction ist schwach säuerlich. Sie lassen sich, ohne Zersetzung und ohne Wasser abzugeben, bis zu 200° C. erhitzen. Bei dieser Temperatur schmelzen sie zu einer ölartigen Flüssigkeit, die erst bei 90° C. wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse gesteht. Ueber diese Temperatur hinaus werden sie völlig zersetzt unter Bildung von arseniger Säure und Ausgabe stinkender flüchtiger, arsenikhaltiger Produkte. Sie verbindet sich unter Verlust ihres Wasseratoms mit Basen zu eigenthümlichen Salzen, welche alle im Wasser löslich sind und aus Alkohol zum Theil krystallisirt erhalten werden können. Sie treibt Kohlensäure aus. Ihre Salze zersetzen sich bei höherer Temperatur, wie die freie Säure unter Entwicklung stinkender Zersetzungsprodukte und Zurücklassung von kohlensauren und arseniksauren Salzen.

Ich werde mich im Nachstehenden nur auf die nähere Betrachtung derjenigen Salze beschränken, welche ihren Eigen-

schaften und ihrer Zusammensetzung nach ein besonderes Interesse darbieten.

21. Neutrales kakodylsaures Silberoxyd.

Diese Verbindung wird am leichtesten durch Auflösen von reinem Silberoxyd in Kakodylsäure erhalten. Die mit einem Ueberschufs des Oxyds bis zur Trockenheit abgedampfte Masse löst sich leicht im Alkohol auf, aus dem sie bei dem Erkalten in grofsen Krystallen anschiefst. Sie bildet lange, äufserst zarte, gewöhnlich concentrisch gruppirte geruchlose Nadeln, die an der Luft beständig sind, vom Lichte geschwärzt werden, und sich im Wasser in allen Verhältnissen lösen. Sie lassen sich bis 100° und darüber ohne Wasser auszugeben erhitzen, zersetzen sich aber bei einer nicht viel höheren Temperatur unter Ausgabe flüchtiger alkarsinartig riechender Produkte, die sich von selbst an der Luft entzünden. Diese Zersetzung erfolgt noch unter der Temperatur, bei welcher sich das Silber mit Arsenik verbindet. Das zurückbleibende Metall ist daher arsenikfrei.

I. 0,2319 der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,102 metallisches Silber.

II. Ein anderer Versuch mit 0,5305 wiederholt gab 0,234 Silber.

III. 1,0055 der Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,3595 Kohlensäure und 0,2200 Wasser.

Daraus ergiebt sich die Zusammensetzung:

			berechn.	gefunden. I.	gefunden. II.
Kohlenstoff	C_4	303,42	9,89	9,83	„
Wasserstoff	H_{12}	74,88	2,44	2,43	„
Arsenik	As_2	940,08	30,62	„	„
Sauerstoff	O_3	300,00	9,77	„	„
Silberoxyd	$Ag O$	1451,61	47,28	47,24	47,36
		3069,99	100,00.		

Die Verbindung ist daher wasserfrei und nach der Formel $AgO + C_4H_{12}As_2O_3$ zusammengesetzt.

22. Saures kakodylsaures Silberoxyd.

Behandelt man Kakodylsäure mit kohlensaurem Silberoxyd mehrere Tage lang in der Wärme, und dampft man die Masse bis zur Trockenheit ab, so zieht Wasser aus derselben ein dreifach saures Salz aus, das dem eben betrachteten im Aeufsern nicht unähnlich ist, das aber schwieriger und in undeutlichern Nadeln krystallisirt. Die zur Analyse verwandte Substanz war im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet:

I. 1,142 gaben 0,571 Kohlensäure und 0,363 Wasser.

II. 0,7221 lieferten 0,1865 Chlorsilber und 0,008 mit der Filterasche erhaltenes metallisches Silber.

Die Zusammensetzung des Salzes ist daher:

				berechn.		gefunden.
Kohlenstoff	C_{12}	916,8	—	14,02	—	13,76
Wasserstoff	H_{40}	249,6	—	3,82	—	3,53
Arsenik	As_8 . . .	2820,0	—	43,13	—	»
Sauerstoff	O_{11}	1100,0	—	16,82	—	»
Silberoxyd	AgO . . .	1451,6	—	22,20	—	22,08
		6538,0		100,00.		

Es besteht daher aus 3 At. Kakodylsäure, 1 At. Silberoxyd und 2 At. Wasser $AgO + 3(C_4H_{12}As_2O_3) + 2H_2O$.

23. Kakodylsaures Silberoxyd mit salpetersaurem Silberoxyd.

Vermischt man alkoholische Lösungen von Kakodylsäure und salpetersaurem Silberoyd, so scheidet sich neutrales kakodylsaures Silberoxyd in grofsen nadelförmigen Krystallen ab. Diese Krystalle erleiden unter der Flüssigkeit in wenigen Augenblicken eine Veränderung. Sie verwandeln sich in perlmutterglänzende Schüppchen, welche aus einer Verbindung des neutralen Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd bestehen. Man wäscht dieselben so schnell als möglich durch Dekantation aus, und trocknet sie

bei Ausschlufs des Lichtes über Schwefelsäure. Sie zeigen eine geringere Beständigkeit, als die eben betrachtete Verbindung und färben sich am Lichte sehr schnell dunkelbraun. Für sich bis 100° erhitzt, so wie bei dem Kochen mit Wasser, erleiden sie dieselbe Veränderung. Bei 210° zersetzt sich das Salz mit einer kleinen Explosion, wie oxalsaures Silberoxyd. In Wasser löst es sich leicht, in absolutem Alkohol dagegen schwierig auf. Salpetersäure wird darin leicht durch ihre Reagenzien erkannt.

I. 0,911 gaben 0,204 Kohlensäure und 0,1245 Wasser.

II. Bei einer zweiten Analyse wurden von 0,922 Grm., 0,2015 Kohlensäure und 0,117 Wasser erhalten.

III. 0,959 gaben 0,652 Chlorsilber und 0,0075 bei der Verbrennung des Filters erhaltenes Silber.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist daher:

			berechn.	gefunden. I.	gefunden. II.
Kohlenstoff	C_4	303,4	5,88	6,16	6,01
Wasserstoff	H_{12}	74,8	1,44	1,51	1,41
Arsenik	As_2	940,0	18,07	»	
Sauerstoff	O_3	300,0	5,77	»	
Silberoxyd	$2AgO$	2903,2	55,82	55,84	
Salpetersäure	N_2O_5	677,0	13,02		
		5198,4	100,00.		

Ihr entspricht die Formel $(AgO + C_4H_{12}As_2O_3) + (AgO + N_2O_5)$.

24. *Kakodylsaures Quecksilberoxyd.*

Diese Verbindung kann nicht völlig rein erhalten werden, da sie bei dem Auflösen in Wasser oder Alkohol in ein Gemenge verschiedener basischer und saurer Salze zerlegt wird. Dampft man eine Lösung von Kakodylsäure mit einem Ueberschufs von frisch gefälltem Quecksilberoxyd ab, so erhält man eine weifslichgelbe Masse, die mit Wasser oder Alkohol extra-

hirt stets eine trübe Lösung giebt, welche sich nicht klar filtriren läfst.

Am reinsten, jedoch nicht hinlänglich rein, um der Analyse unterworfen werden zu können, erhält man das Salz, wenn man in einem Ueberschufs von concentrirter Kakodylsäurelösung frisch gefälltes Quecksilberoxyd auflöst. Das Salz krystallisirt dann bei dem freiwilligen Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure aus. Es bildet weifse, zarte, wollig gruppirte Nadeln, die mit Wasser oder Alkohol unter Abscheidung von Quecksilberoxyd gelb werden. Bei dem Erhitzen entweicht metallisches Quecksilber und ein Gemenge stinkender nach Alkarsin riechender Produkte. Durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Quecksilberchlorid und Kakodylsäure kann dieses Salz nicht erhalten werden, da sich unter diesen Umständen eine eigenthümliche Verbindung erzeugt, welche Kakodylsuperchlorid zu enthalten scheint, und auf die ich weiter unten zurückkommen werde. Die Unmöglichkeit, das Salz rein darzustellen, hat mich von einer genauen Untersuchung desselben abgehalten.

25. *Kakodylsaures Kupferoxyd mit Kupferchlorid.*

Diese Verbindung entsteht bei dem Vermischen alkoholischer Lösungen von Kupferchlorid und Kakodylsäure. Ist die letztere im Uebermafs vorhanden, so wird das Kupferchlorid vollständig ausgefällt. Es bildet sich ein schleimiger, grünlicher Niederschlag, der bei dem Kochen der darüber stehenden Flüssigkeit körnig wird, und eine grünlich gelbe Farbe annimmt. Derselbe läfst sich leicht und vollständig mit Alkohol auswaschen. Er löst sich leicht in Wasser, kann aber durch Verdunsten daraus nicht krystallisirt erhalten werden. Bei dem Erhitzen stöfst die Verbindung kakodylartig riechende Dämpfe aus, die sich von selbst an der Luft entzünden. Im Rückstande bleibt Chlorkupfer, arsenigsaures Kupferoxyd, Arsenik und Kohle.

Bei der Analyse mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,460 gaben 0,1523 Kohlensäure und 0,0882 Wasser.

II. 0,929 gaben 0,3080 Kohlensäure und 0,1794 Wasser.

III. 0,545 gaben 0,484 Chlorsilber und 0,029 mit der Filterasche erhaltenes Silber. Die rückständige von Silber befreite Flüssigkeit gab 0,184 Kupferoxyd.

Daraus ergiebt sich die Zusammensetzung:

			berechn.	gefunden. I.	II.
Kohlenstoff	C_{16}	1213,1	9,10	9,10	9,12
Wasserstoff	H_{48}	299,5	2,25	2,13	2,14
Arsenik	As_8	3760,3	28,20	„	
Sauerstoff	O_{14}	1400,0	10,50	„	
Chlor	Cl_{14}	3098,5	23,24	23,12	
Kupfer	Cu_9	3561,3	26,71	26,94	
		13333,3	100,00.		

Das Salz kann demnach als eine Verbindung von 2 At. saurem kakodylsaurem Kupferoxyd mit 7 At. Kupferchlorid betrachtet werden, nämlich: $2\,(CuO,\ 2\,KO_3) + 7\,CuCl_2$.

Die übrigen kakodylsauren Salze bieten kein besonderes Interessse dar. Die Säure giebt mit Kali eine zerfliefsliche Verbindung, die bei dem Abdampfen aus wässrigen Lösungen in concentrisch strahligen, dem Wawellit ähnlichen Krystallgruppirungen anschiefst. Das Natronsalz ist dieser Verbindung durchaus ähnlich, aber an der Luft beständiger. Die übrigen Salze mit metallischer Basis können nicht krystallisirt erhalten werden, sondern bilden gummiartige Massen, die in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich sind.

26. *Kakodylsulfid*).*

Dieser merkwürdige Körper läfst sich am leichtesten durch direkte Verbindung des Kakodylsulfürs mit Schwefel darstellen.

---

*) Die Verbindung entspricht, wie ich weiter unten zeigen werde, der rationellen Formel $C_4H_{12}As_2S + C_4H_{12}As_2S_3$ und würde daher richtiger Kakodylsulfokakodylat genannt werden können. Ich habe indessen der kürzeren Bezeichnung wegen den obigen Namen gewählt.

Das durch dreimalige Destillation von Schwefelbarium mit Chlorkakodyl erhaltene chlorfreie Sulfür, wird in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben über Chlorcalcium völlig von Wasser befreit, in einer ebenfalls mit Kohlensäure angefüllten Digerirflasche gewogen und mit $^{1}/_{7,364}$ seines Gewichts scharf getrockneten Schwefelblumen versetzt. Bei dem Erwärmen löst sich der Schwefel zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit auf, welche bei dem Erkalten völlig zu einem Aggregat weifser Krystallschuppen gesteht. Diese sind mit etwas freiem Schwefel oder mit einer kleinen Menge des Sulfürs verunreinigt. Sie enthalten aufserdem nicht selten Spuren von Kakodylsäure, welche man dadurch entfernt, dafs man die Masse in erhitztem absolutem Alkohol auflöst und so lange Alkohol und Wasser hinzufügt, bis die Flüssigkeit bei 40° anfängt, Krystalle abzusetzen. Diese Vorsichtsmafsregel ist nothwendig, weil das Sulfür über 40° nicht durch Krystallisation gereinigt werden kann, da es sich bei höheren Temperaturen als eine Flüssigkeit aussondert. Die alkoholische Mutterlauge ist hinlänglich rein, um noch zur Darstellung der Kakodylschwefelsalze benutzt werden zu können. Da bei dieser Darstellung aufser dem Kakodylsulfid keine andere Substanz gebildet wird, so erhält man aus einem Atom der niederen Schwefelverbindung genau ein Atom des Sulfids, d. h. auf 100 Theile des ersteren 113,2 Theile des letzteren. Das Kakodylsulfid entsteht aufserdem bei der Oxydation des Sulfürs an der Luft. Zwei Atome dieser Verbindung nehmen dabei drei Atome Sauerstoff auf und verwandeln sich in eine feste Masse, die aus Krystallen von Kakodylsäure und aus Kakodylsulfid bestehen, welche sich durch wasserfreien Aether, worin nur das letztere auflöslich ist, leicht trennen lassen.

$$\left.\begin{matrix} 4\,Kd\,S \\ O_6 \\ 2\,H_2\,O \end{matrix}\right\} \begin{cases} Kd\,S + Kd\,S_3 \\ 2(H_2\,O + Kd\,O_3). \end{cases}$$

So merkwürdig indessen auch diese Zersetzung in theore-

tischer Beziehung ist, da sie vollkommen mit dem Verhalten übereinstimmt, welches viele basische Schwefelmetalle darbieten, so eignet sie sich doch um so weniger zu einer Darstellungsmethode, als die langsame Oxydation an der Luft mit grofsen Unbequemlichkeiten verbunden ist. Eine dritte Art der Darstellung gründet sich auf das Verhalten der Kakodylsäure zum Schwefelwasserstoff. Leitet man einen Strom dieses Gases durch eine concentrirte alkoholische Auflösung der Säure, so entsteht eine weifse Fällung, welche aus einem Gemenge von Schwefel und Kakodylsulfid besteht. Behandelt man den Niederschlag mit schwachem Alkohol, so lösen sich die Schwefelverbindungen unter Zurücklassung des freien Schwefels zu einer Flüssigkeit auf, aus der bei dem Erkalten das Sulfid in Krystallen anschiefst.

$$\begin{matrix} 2(H_2O + KdO_3) \\ 6H_2S \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} KdS + KdS_3 \\ 8H_2O \\ S_2. \end{matrix} \right.$$

Die Kakodylsäure verhält sich daher auch in dieser Beziehung den meisten Metallsäuren analog, welche, wie die Arseniksäure, unter Absatz von Schwefel durch Schwefelwasserstoff als niedere Schwefelverbindungen gefällt werden. Wendet man dagegen eine mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung der Säure zu diesem Versuche an, so entsteht neben dem Sulfid auch noch eine nicht unbeträchtliche Menge Sulfür, dessen Bildung sich aus dem beistehenden Schema leicht erklärt:

$$\begin{matrix} H_2O + KdO_3 \\ 3H_2S \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} KdS \\ 4H_2O \\ S_2. \end{matrix} \right.$$

Die Gegenwart von Wasser ist für diese Reactionen nicht erforderlich. Leitet man von Wasser befreites Schwefelwasserstoffgas über die vollkommen getrocknete Säure, so erfolgt dieselbe Reaction, wobei eine solche Erhitzung eintritt, dafs das Gefäfs, welches die Säure enthält, abgekühlt werden mufs, um einer weiteren Zersetzung der gebildeten Produkte vorzubeugen.

Bei dem langsamen Abkühlen bildet das Kakodylsulfid grofse wasserhelle rhombische Tafeln, die bei schneller Krystallisation als eine zusammengehäufte Masse kleiner Prismen erscheinen, sich weich und fettartig zwischen den Fingern anfühlen lassen, an der Luft beständig sind, und einen penetranten Geruch nach asa foetida verbreiten. Bei 50° schmilzt der Stoff zu einem farblosen Liquidum, das bei dem Erkalten zu einer krystallinisch-blättrigen Masse gesteht. Erhitzt man stärker, so entweicht Kakodylsulfür, mit etwas unzersetztem Sulfid gemengt. Der Rückstand färbt sich dabei gelblich. Bei dem Auflösen desselben in Alkohol scheidet sich etwas Schwefel ab, während die Lösung nichts als unverändertes Sulfid enthält. Bei noch stärkerer Erhitzung destillirt die niedere Schwefelverbindung mit etwas Sulfid gemengt über, während Schwefel, dem eine kaum bemerkbare Menge Realgar beigemengt ist, sublimirt.

$$KdS + KdS_3 = 2\,KdS, S_2.$$

In der Glühhitze bildet sich Schwefelarsenik und ein Gemenge stinkender Zersetzungsprodukte. Bei dem Erhitzen an der Luft entzündet sich der Stoff, indem er zu Wasser, Kohlensäure, schwefliger Säure und arseniger Säure, welche als weifser Rauch entweicht, mit bläulich fahler Flamme verbrennt. In wässrigem und absolutem Alkohol löst er sich mit Leichtigkeit auf, in Aether dagegen schwieriger, in Wasser ist er unlöslich. Schwefelsäure löst ihn unter Entwicklung von schwefliger Säure und reichlicher Abscheidung von Schwefel auf. Chlorwasserstoffsäure löst ihn ebenfalls, jedoch wie es scheint, ohne merkliche Zersetzung. Seine mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung zeigt ein sehr sonderbares Verhalten. Das Sulfid scheidet sich daraus bei einem gewissen Grade der Verdünnung in ölartigen Tropfen ab, welche sich in der ruhig stehenden Flüssigkeit bis 20° C. ohne fest zu werden abkühlen lassen, bei der leisesten Berührung der Flüssigkeit aber unter heftiger Erwärmung zu schönen Krystallen gestehen. Salpetersäure verwandelt den Stoff

unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure in Kakodylsäure.

$$\left.\begin{array}{r} KdS + KdS_3 \\ 2(H_2O + N_2O_5) \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l} 2(H_2O + KdO_3) \\ S_4 \\ 2N_2O_2. \end{array}\right.$$

Braunes Bleisuperoxyd bewirkt dieselbe Zersetzung unter Absatz von Schwefel und Schwefelblei und unter Bildung von kakodylsaurem Bleioxyd.

$$\left.\begin{array}{r} KdS + KdS_3 \\ 4PbO_2 \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l} 2(PbO + KdO_3) \\ 2PbS \\ S_2. \end{array}\right.$$

Durch Quecksilber wird die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. Es bildet sich unter bedeutender Erhitzung Schwefelquecksilber und Kakodylsulfür, welches seinerseits bei einer Temperatur von 200° C. unter Abscheidung des Radikals das letzte Atom Schwefel, wie ich früher gezeigt habe, an das Quecksilber abgiebt.

$$\left.\begin{array}{r} KdS + KdS_3 \\ Hg_2 \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l} 2KdS \\ 2HgS. \end{array}\right.$$

Die Analyse dieser, sowie der übrigen hierhergehörigen Schwefelverbindungen, ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Die Verbrennung läfst sich indessen mit chromsaurem Bleioxyd ausführen, wenn man den vordern Theil der Verbrennungsröhre mit Kupferspähnen anfüllt und ein Röhrchen mit Bleisuperoxyd vor dem Liebig'schen Kaliapparat einschaltet.

I. 0,6235 Substanz gaben 0,3995 Kohlensäure und 0,2441 Wasser.

II. 1,0807 Substanz gaben 0,6735 Kohlensäure und 0,4173 Wasser.

III. 0,9165 Substanz gaben 0,5690 Kohlensäure und 0,3550 Wasser.

IV. 0,6574 Substanz mit Salpetersäure oxydirt gaben 0,512 schwefelsauren Baryt und 0,082 Schwefel.

V. Derselbe Versuch mit 0,4525 Grm. der Substanz wiederholt gab 0,700 schwefelsauren Baryt und 0,01 Schwefel.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

			berechn.	gefunden.		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	C_4	303,4	17,74	17,62	17,13	17,07
Wasserstoff	H_{12}	74,8	4,35	4,34	4,28	4,30
Arsenik	As_2	940,0	54,56	54,88	55,04	
Schwefel	S_2	402,4	23,35	23,21	23,55	
		1720,6	100,00	100,00	100,00.	

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dafs diese höhere Schwefelverbindung ein Atom Schwefel mehr enthält, als das Sulfür. Allein die gefundene Zusammensetzung gestattet noch eine andere Auslegung. Verdoppelt man die angenommenen Atomenzahlen, so erhält man die Elemente einer Verbindung, die aus Kakodylsulfür verbunden mit einem Supersulfid besteht, welches in seiner Zusammensetzung der Kakodylsäure entspricht, nämlich:

$$C_8 H_{24} As_4 S_4 = C_4 H_{12} As_2 S + C_4 H_{12} As_2 S_3.$$

Dafs diese letztere Ansicht die richtigere ist, ergiebt sich aus der Thatsache, dafs das erste Glied der Formel durch andere basische Schwefelmetalle ersetzt werden kann. Die Schwefelsalze, welche aus dieser Substitution hervorgehen, müssen als kakodylsaure Salze betrachtet werden, in denen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Diese Stoffe entstehen nicht nur auf ganz ähnliche Weise, wie die unorganischen Schwefelsalze, sondern stimmen auch vollkommen mit diesen in ihrem Verhalten überein. Sie werden durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf kakodylsaure Salze, oder noch leichter durch Fällung des eben beschriebenen Sulfids mit Metalloxydlösungen erhalten. Das in diesen Salzen das elektronegative Glied bildende nach

der Formel $C_4 H_{12} As_2 S_3$ zusammengesetzte Supersulfid scheint für sich in Auflösung nicht ohne Zersetzung bestehen zu können, sondern zerfällt mit Alkohol oder Aether behandelt in Schwefel und Kakodylsulfid. Es ist wahrscheinlich in der Flüssigkeit enthalten, welche man erhält, wenn man zwei Atome Schwefel in einem Atom Kakodylsulfür auflöst. Die Flüssigkeit gesteht dadurch bei dem Erkalten zu einer Masse krystallinischer Schüppchen, welche von der auf ähnliche Weise erhaltenen und aus Alkohol krystallisirten Verbindung $C_4 H_{12} As_2 S_2$ wesentlich durch ihre äufsere Form abweichen. Löst man die drei Atome Schwefel enthaltende Masse in absolutem Alkohol in der Wärme auf, so scheidet sich weniger als 1 At. Schwefel ab, und man erhält bei dem Abkühlen neben freiem Schwefel und Kakodylsulfid einzelne Krystalle, die in ihrer Form von dem letzteren abweichen, und die neben den Elementen des Kakodyls mehr Schwefel enthalten, als diese letzteren. Es ist mir indessen nicht gelungen, sie völlig von dem zugleich mit ausgeschiedenen Stoffe zu trennen. Wenn übrigens dieses Supersulfür überhaupt für sich, aufserhalb seiner Verbindungen, mit basischen Schwefelmetallen bestehen kann, so wird man es unstreitig am reinsten erhalten können, wenn man trocknes Schwefelwasserstoffgas über trockne Kakodylsäure leitet. Ich habe es indessen für überflüssig gehalten, meine Versuche nach dieser Richtung hin noch weiter auszudehnen, da die Existenz dieser der Kakodylsäure entsprechenden Schwefelverbindung mit völliger Sicherheit aus ihren Verbindungen gefolgert werden kann, und es für die Theorie ziemlich gleichgültig erscheint, ob dieselbe für sich besteht oder nicht.

Fassen wir die Beziehungen des Kakodylradikals zu seinen verschiedenen Schwefelverbindungen zusammen, so ergiebt sich folgende ungewöhnliche Reihe:

1) $C_4 H_{12} As_2$ Kakodyl.

2) $C_4 H_{12} As_2 + S$ Kakodylsulfür.

3) $C_4 H_{12} As_2 + S_2 = C_4 H_{12} As_2 S + C_4 H_{12} As_2 S_3$.
4) $C_4 H_{12} As_2 + S_3$ Kakodylsupersulfid.

Die niedrigste dieser Verbindungen ist eine Sulfobasis, die zweite ein Sulfosalz, und die dritte eine Sulfosäure. Wir sehen daher hier, wie bei den unorganischen Elementen, den Charakter der Verbindung ebenfalls bedingt durch die Zahl der hinzutretenden electronegativen Atome. Nicht minder beachtenswerth ist es, dafs die ganze Reihe dieser Verbindungen durch directe Vereinigung des Schwefels mit dem Radikal hervorgebracht werden kann, unter Verhältnissen, die wir bei den Verbrennungserscheinungen der unorganischen Elemente wieder finden. Wie wir das Radikal durch directe Verbindung mit Schwefel in diese drei Verbindungen überführen können, eben so läfst sich der Schwefel davon Atom für Atom auch wieder abtrennen.

Wir bemerken dabei dieselben Erscheinungen, welche den multipeln Schwefelverbindungen der Metalle zukommen. Auch hier nimmt die Verwandtschaft des Schwefels zum Radikal mit der Anzahl der hinzutretenden Schwefelatome ab. Das Supersulfid wird schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Sulfür durch Quecksilber und andere Metalle reducirt, das Sulfür dagegen erst bei 200° C.

27. Gold-Sulfokakodylat.

Vermischt man alkoholische Lösungen von Goldchlorid und Kakodylsulfid, so entsteht ein brauner Niederschlag von Schwefelgold, der sich bei längerem Kochen mit der darüber stehenden Flüssigkeit in ein sandiges leicht zu Boden sinkendes, weifses etwas in's gelblich graue spielendes Pulver verwandelt, welches völlig homogen ist, und in dem sich keine Spur von Schwefelgold unter dem Microscope mehr erkennen läfst. Die Auflösung enthält eine nicht unbedeutende Menge von Kakodylsäure. Die auf diese Art erhaltene Verbindung mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet, zeigte folgende Zusammensetzung:

I. 1,2570 mit Kupferoxyd unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmafsregeln verbrannt, gab 0,3020 Kohlensäure und 0,1990 Wasser.

II. 0,6770 hinterliefsen allmählich bis zum Glühen erhitzt 0,3638 arsenikfreies Gold.

III. 0,320 mit Salpetersäure oxydirt, lieferten 0,383 von salpetersaurem Baryt befreiten, schwefelsauren Baryt und 0,004 Schwefel.

Diese Versuche entsprechen der nachstehenden Zusammensetzung, bei welcher das Arsenik aus dem Verluste bestimmt ist:

				berechn.		gefunden.
Kohlenstoff . . .	C_4	303,2	—	6,57	—	6,61
Wasserstoff . . .	H_{12}	74,8	—	1,62	—	1,76
Arsenik	As_2	940,0	—	20,40	—	20,15
Schwefel	S_4	804,8	—	17,46	—	17,75
Gold	Au_2	2486,0	—	53,95	—	53,73
		4608,8	—	100,00	—	100,00.

Die gefundenen Atomenzahlen beweisen zunächst, dafs die Verbindung $C_4 H_{12} As_2 + S_2$ nicht als eine selbstständige Schwefelungsstufe, und namentlich nicht als eine Sulfosäure betrachtet werden kann. Denn nimmt man eine solche Verbindung in dem Salze an, so bleiben 2 At. Schwefel und 2 At Gold übrig, welche keiner bekannten Schwefelungsstufe des Goldes entsprechen.

Das Salz läfst sich der relativen Zahl seiner Atome nach auf zweifache Weise betrachten. Man kann es als eine Verbindung von Kakodylsulfür mit Goldsulfid, nämlich $C_4 H_{12} As_2 S + Au_2 S_3$ oder als eine Verbindung von Kakodylsupersulfid mit Goldsulfür, d. h. als $Au_2 S + C_4 H_{12} As_2 S_3$ betrachten. Dafs diese letztere Ansicht die richtige ist, ergiebt sich aus der weiter unten näher zu betrachtenden Zusammensetzung des Wismuth-Sulfokakodylats, welche beweist, dafs die höhere Schwefelungsstufe des Kakodyls, welche der Kakodylsäure entspricht, in

diesen Salzen enthalten ist. Legt man die letztere Formel zum Grunde, so ergiebt sich die Bildung des Salzes sehr einfach.

$$\left.\begin{matrix} Kd\,S + Kd\,S_3 \\ Au_2\,O_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Au_2\,S + Kd\,S_3 \\ Kd\,O_3. \end{matrix}$$

Seine Eigenschaften sind folgende: Es bildet ein gelblich weifses, äufserst zartes, geruch- und geschmackloses Pulver, das im Wasser, Alkohol, Aether und Salzsäure unlöslich ist. Mit rauchender Salpetersäure übergossen, entzündet es sich, und wird unter Ausscheidung von Gold und Schwefel theilweise oxydirt; durch Kalihydrat wird es zersetzt, indem sich Schwefelgold abscheidet. Bei dem Erhitzen färbt es sich dunkel, giebt fast reines Kakodylsulfür aus, welches in ölartigen Tropfen abdestillirt, und hinterläfst endlich, unter Absatz von Schwefel reines arsenikfreies Gold. Schwefelwasserstoff ist ohne Einwirkung darauf.

28. *Kupfer-Sulfokakodylat.*

Dieses Salz entsteht bei dem Vermischen alkoholischer Lösungen von salpetersaurem Kupferoxyd und Kakodylsulfid ohne Anwendung von Wärme. Um die Bildung von Schwefelkupfer zu vermeiden, ist es nöthig, einen grofsen Ueberschufs der Kakodylverbindung anzuwenden. Setzt man zu viel von der Kupferverbindung hinzu, so bildet sich nicht selten noch ein anderes in langen büschelförmigen Nadeln krystallisirendes Schwefelsalz, welches sich nach einiger Zeit von selbst unter Bildung von Schwefelkupfer zersetzt, und das ich seiner Unbeständigkeit wegen nicht näher habe untersuchen können. Der Niederschlag des ersterwähnten Kupfersalzes läfst sich leicht mit absolutem Alkohol auswaschen. Zur Analyse wurde eine bei verschiedenen Darstellungen erhaltene Substanz verwandt, die bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume über Schwefelsäure gegetrocknet war.

I. 0,791 gaben 0,298 Kohlensäure und 0,1792 Wasser.

II. Bei einer zweiten Analyse wurden von 0,822 Substanz, 0,3147 Kohlensäure und 0,1967 Wasser erhalten.

III. 0,5434 Substanz gaben, mit Salpetersäure oxydirt, 0,474 schwefelsauren Baryt und 0,0895 Schwefel.

IV. 0,366 geglüht in Salpetersäure aufgelöst und mit Aetzkali gefällt, gaben 0,124 Kupferoxyd. Diese Versuche entsprechen folgender Zusammensetzung:

			berechn.	gefunden. I.	gefunden. II.
Kohlenstoff	C_4	303,42	10,4	10,4	10,5
Wasserstoff	H_{12}	74,88	2,5	2,5	2,7
Arsenik	As_2	940,08	31,9	31,5	
Kupfer	Cu_2	791,38	27,0	27,1	
Schwefel	S_4	804,66	28,2	28,5	
		2914,42	100,0	100,0.	

Das Salz ist daher eine Verbindung von Kakodylsupersulfid mit Kupfersulfür und entspricht der Formel $Cu_2\,S + C_4\,H_{12}\,As_2\,S_3$. Seine Bildung erklärt sich aus dem beistehenden Schema:

$$\begin{matrix} 2\,(Kd\,S + Kd\,S_3) \\ 4\,(Cu\,O + N_2\,O_5) \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} Kd\,O_3 \\ Kd\,O + N_2\,O_5 \\ 3\,N_2\,O_5 \\ 2\,(Cu_2\,S + Kd\,S_3). \end{matrix} \right.$$

In ihrem Verhalten stimmt diese Verbindung im Allgemeinen mit dem Goldsalze überein. Sie bildet ein eigelbes, höchst zartes, lockeres Pulver, das sich nur sehr schwierig mit Wasser mischen läfst. Sie löst sich weder in Wasser, Alkohol und Aether, noch in Säuren und Alkalien auf, wird aber durch Aetzkali ähnlich wie das eben betrachtete Goldsalz zersetzt. Bei dem Erhitzen entweicht zuerst Kakodylsulfür, dann sublimirt Schwefel, und zuletzt bleibt Schwefelkupfer zurück. Auch dieses Salz wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert.

29. *Wismuth-Sulfokakodylat.*

Man erhält dasselbe ebenfalls durch Fällung einer concen-

trirten alkoholischen Lösung von Kakodylsulfid mit einer sehr verdünnten alkoholischen Lösung von saurem salpetersaurem Wismuthoxyd. Beide Lösungen müssen bis zum Kochen erhitzt, und die letztere tropfenweis unter beständiger Bewegung in die erstere gegossen werden. Die Auflösung färbt sich dabei goldgelb und setzt nach einigen Augenblicken eine voluminöse Masse zarter wolliger Nadeln ab, die sich in kurzer Zeit von selbst in krystallinische Schüppchen verwandeln. Man giefst die darüber stehende gelbe Flüssigkeit nach dem Erkalten ab, und fällt dieselbe abermals unter denselben Vorsichtsmafsregeln, diese Operation so lange wiederholend, bis sich auf ferneren Zusatz der Wismuthlösung die ersten Spuren eines schwarzen Niederschlags von Schwefelwismuth zeigen. Das Salz bildet luftbeständige geruchlose, goldgelbe, zarte Schüppchen, die in Wasser, Alkohol und Aether fast völlig unlöslich sind, und durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden. Sie lassen sich bis 100° ohne Veränderung erhitzen. Bei höheren Temperaturen zerfallen sie in Schwefel, Schwefelwismuth und Kakodylsulfür.

I. 0,518 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0,1888 Kohlensäure und 0,1200 Wasser.

II. 0,3400 gaben 0,114 Wismuthoxyd.

Diese Resultate entsprechen folgender Znsammensetzung:

				berechn.		gefunden.
Kohlenstoff	C_4	303,2	—	10,07	—	10,02
Wasserstoff . . .	H_{12}	74,8	—	2,49	—	2,56
Arsenik	As_2	940,0	—	31,23	—	»
Schwefel	S_4	804,8	—	26,74	—	»
Wismuth	Bi	886,9	—	29,46	—	30,13
		3009,7	—	100,00.		

Die daraus berechnete Formel ist: $BiS + C_4H_{12}As_2S_3$.

30. *Blei-Sulfokakodylat.*

Es wird wie die übrigen Verbindungen durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylsulfid mit essigsaurem Blei-

oxyd erhalten. Die Verbindung scheidet sich in kleinen weifsen seidenglänzenden Schüppchen aus, die geruchlos und an der Luft beständig sind, sich im Wasser nicht, und in Alkohol kaum merklich auflösen. Sie stimmen in ihrem Verhalten mit der Wismuthverbindung überein, und werden, wie diese, durch Schwefelwasserstoff nicht verändert.

0,8304 Grm. gaben 0,2702 Kohlensäure und 0,1708 Wasser.

Die Zusammensetzung der Verbindung ist daher:

				berechn.		gefunden.
Kohlenstoff	C_4	303,2	—	8,87	—	8,95
Wasserstoff . . .	H_{12}	74,8	—	2,19	—	2,28
Arsenik	As_2	940,0	—	27,51		
Schwefel	S_4	804,8	—	23,55		
Blei	Pb	1294,5	—	37,88		
		3417,3	—	100,00.		

Sie entspricht der Formel $PbS + C_4H_{12}As_2S_3$.

31. *Antimon-Sulfokakodylat.*

Vermischt man eine verdünnte alkoholische Lösung von Kakodylsulfid mit einer ebenfalls verdünnten alkoholischen Lösung von Antimonchlorür, so entsteht ein gelblich weifser Niederschlag, der sich nach einiger Zeit gelb und endlich von ausgeschiedenem Schwefelantimon orange färbt. Versucht man denselben mit Alkohol auszuwaschen, so erfolgt dieselbe Zersetzung. Wendet man dagegen concentrirte Lösungen bei einem Ueberschufs von Salzsäure an, so krystallisirt aus der Mischung ein Schwefelsalz in hellgelben plattgedrückten kurzen Nadeln, das sich mit Alkohol auswaschen läfst. Wenn dieser Körper keine Chlorverbindung enthält, was ich indessen, da es mir nicht gelungen ist, ihn durch Auswaschen völlig von Chlor zu befreien, für möglich halte, so dürfte er als eine neutrale Verbindung von Schwefelantimon mit Kakodylsupersulfid betrachtet werden müssen. 0,479 gaben nämlich bei der Verbrennung 0,207 Kohlensäure und 0,1295 Wasser, was mit der Formel $Sb_2S_3 + 3C_4H_{12}As_2S_3$ übereinstimmt:

			berechn.	gefunden.
Kohlenstoff	C_{12}	917,22 —	11,48 —	11,88
Wasserstoff	H_{36}	224,63 —	2,81 —	3,00
Arsenik	As_6	2820,24 —	35,30	
Antimon	Sb_2	1612,90 —	20,19	
Schwefel	S_{12}	2214,02 —	30,22	
		7989,03 —	100,00.	

Eine weitere Bestätigung dieser Zusammensetzung ist mir leider wegen Mangels an Material nicht möglich gewesen.

B. *Halogenverbindungen.*

32. *Kakodylsuperchlorid.*

Es gelingt nicht, die der Kakodylsäure entsprechende Chlorverbindung durch Destillation dieser Säure mit Kochsalz und Schwefelsäure auf ähnliche Weise zu erhalten, wie die entsprechenden metallischen Superchloride dargestellt zu werden pflegen. Man gelangt auf diesem Wege zu keinem Resultate, weil diese höhere Chlorverbindung nicht flüchtig ist und weder der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure, noch dem Einflusse einer höheren Temperatur widersteht. Leitet man dagegen einen Strom Chlorwasserstoffsäure über trockne Kakodylsäure, so tritt eine heftige Reaction ein. Die Masse erhitzt sich bedeutend und verwandelt sich in eine Flüssigkeit, aus der bei dem Erkalten grofse glänzende Krystallblättchen anschiefsen. Es ist mir nicht gelungen, diese Flüssigkeit von den erwähnten Krystallen vollständig genug zu trennen, um eine Elementaranalyse damit anstellen zu können, da Beide in einander auflöslich sind, und ein gleiches Verhalten gegen Auflösungsmittel besitzen. Demungeachtet stehe ich nicht an diesen Stoff für das der Kakodylsäure entsprechende Superchlorid zu halten. Seine Eigenschaften lassen darüber kaum einen Zweifel. Es bildet eine syrupsdicke, wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit, die an der Luft schwach raucht, und dabei mit grofser Begierde Feuchtigkeit anzieht. Die

wässrige Lösung enthält aufser einer Spur von arseniger Säure, deren Bildung sich aus einer weiter unten näher zu betrachtenden Zersetzung leicht erklärt, auch Chlorwasserstoffsäure und Kakodylsäure. Mit metallischem Zink oder irgend einem anderen wasserzersetzenden Metalle behandelt, findet schon in der Kälte eine Reduction zu Kakodylchlorür statt, welches sich augenblicklich durch seinen unerträglichen Geruch zu erkennen giebt. Bei fortgesetzter Einwirkung in höherer Temperatur schreitet die Reduction bis zur Abscheidung des Radikals fort. Einer noch höheren Temperatur ausgesetzt, zerfällt die Verbindung ohne sich zu bräunen in ein kakodylchlorürhaltiges flüchtiges Product, in arsenige Säure und ein permanentes Gas, welches von Alkohol, aber nicht von Wasser absorbirt wird. Entzünden läfst sich die Verbindung nur, wenn man sie in die Flamme einer Weingeistlampe bringt. Da bei dem Ueberleiten von trockner Chlorwasserstoffsäure über Kakodylsäure nur erst dann eine Abscheidung von Wasser bemerkbar wird, wenn die fertig gebildete Verbindung, wie ich weiter unten zeigen werde, durch die fortgesetzte Einwirkung des Gases eine weitere Zersetzung erleidet, so dürfte die Formel für diese Substanz $C_4 H_{12} As_2 Cl_6 + 3 H_2 O$ seyn.

33. *Basisches Kakodylsuperchlorid.*

Dieser Körper bildet den festen Bestandtheil der Producte, welche bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Kakodylsäure entstehen. Um ihn frei von fremden Beimengungen zu erhalten, löst man Kakodylsäure in höchst concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, und dampft die Flüssigkeit, ohne sie zu erwärmen im luftleeren Raume über Kalk und Schwefelsäure ab. Sobald dieselbe zu einer breiartigen Masse blättriger Krystalle erstarrt ist, bringt man sie zwischen mehrere Lagen scharf getrocknetes und erwärmtes Druckpapier und prefst sie in einer ebenfalls erwärmten Presse aus. Wiederholt man diese Opera-

tion, indem man zwischendurch die Verbindung etwas Feuchtigkeit aus der Luft anziehen läfst, einigemal, und entwässert man die auf diese Art schon fast völlig von Feuchtigkeit befreiten Krystalle, wie anfangs über Schwefelsäure und Kalk, so sind sie hinlänglich rein, um zur Analyse benutzt werden zu können.

Die Verbindung bildet in diesem Zustande grofse durchsichtige, weifse Krystallblätter, deren Form undeutlich ausgebildet zu seyn pflegt. Sie ist geruchlos und besitzt einen stark sauren Geschmack. Ihre Verwandtschaft zum Wasser ist sehr grofs. Sie zerfliefst in kurzer Zeit an der Luft zu einer zähen Flüssigkeit. Bei einer Wärme, welche nicht weit unter der Temperatur des kochenden Wassers liegt, schmilzt sie zu einem farblosen Liquidum, das sich bei dieser Temperatur unter Entwicklung eines permanenten Gases und anderer Produkte, ohne dabei eine dunkle Färbung anzunehmen, zersetzt. Diese Zersetzung beginnt selbst schon bei einer unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur, und macht es unmöglich den Schmelzpunkt genau zu bestimmen. Im Uebrigen verhält sich diese Verbindung dem neutralen Superchlorid analog.

I. 0,7965 gaben 0,4030 Kohlensäure und 0,3287 Wasser.

II. 0,311 gaben 0,156 Kohlensäure und 0,130 Wasser.

III. 0,689 lieferten, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, 0,4968 Chlorsilber und 0,0484 bei der Verbrennung des Filters erhaltenes metallisches Silber.

			berechnet.	gefunden.	
Kohlenstoff	C_{12}	910,25	13,88	13,91	13,79
Wasserstoff	H_{48}	299,51	4,57	4,58	4,64
Arsenik	As_{6}	2820,24	43,01	»	»
Sauerstoff	O_{12}	1200,00	18,30	»	»
Chlor	Cl_{6}	1327,95	20,24	20,12	»
		6557,95	100,00.		

Die Zusammensetzung sowohl, als das Verhalten der Substanz, welche durch Wasser in Kakodylsäure und Chlorwasser-

stoffsäure, und durch Zink in Kakodyl, Chlorzink und Kakodylsäure zerlegt wird, sprechen dafür, dafs sie als eine Verbindung von zwei Atomen Kakodylsäure mit einem Atom Kakodylsuperchlorid betrachtet werden mufs, entsprechend der Formel $2\, Kd\, O_3 + Kd\, Cl_6 + 6\, H_2\, O$.

Die Verbindung erleidet bei dem schwachen Erhitzen eine sehr merkwürdige Zersetzung. Dampft man eine Lösung von Kakodylsäure in flüssiger Salzsäure so lange ab, bis die Masse eine syrupsdicke Beschaffenheit angenommen, so zerfällt sie bei fernerer schwachen Erhitzung in einen festen, flüssigen und gasförmigen Körper, von denen der erste als Rückstand hinterbleibt, der zweite mit Wasser und Salzsäure als eine ölartige Flüssigkeit übergeht, und der dritte als ein farbloses Gas über Wasser aufgefangen werden kann. Eine ähnliche Zersetzung erfolgt unter fortwährender Erhitzung, wenn man einen Strom trockner Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur über Kakodylsäure leitet, ohne die Masse künstlich abzukühlen. Bei 100°—109° C., geht diese Zersetzung noch rascher von statten. Um über die Natur derselben Aufschlufs zu erhalten, wurde Kakodylsäure in rauchender Salzsäure gelöst, abgedampft und schwach erhitzt. Das dabei entweichende Gas wurde in zwei kleinen Vorlagen durch Wasser und Aetzkalilösung, und endlich durch eine mit Aetzkalistücken gefüllte Röhre geleitet. Bei diesem Versuche, welcher unterbrochen wurde, sobald das Superchlorid anfing sich dunkel zu färben, sammelten sich in der ersten das Wasser enthaltenden Vorlage, ölartige Tropfen einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit an. Der Rückstand enthielt aufser einer kleinen Menge unzersetzten Superchlorids und aufser einer Spur der oben erwähnten ölartigen Flüssigkeit nur reine arsenige Säure.

Das Gas, von dem man auf diese Art leicht aus 20—30 Gr. Kakodylsäure 500 bis 600 Kubikcentimeter rein erhalten kann, zeigte folgende Eigenschaften. Es ist farblos und völlig geruchlos, bei — 17° C. noch nicht flüssig. Es läfst sich über Wasser,

welches nur 2,6mal sein Volumen davon aufnimmt, auffangen. Von Alkohol wird es in grofser Menge und mit Leichtigkeit ohne Rückstand absorbirt. Aether löst es etwas schwieriger auf. Diese Lösungen werden durch alkoholische Metallsalzauflösungen nicht verändert. Ammoniak, Aetzkali, rauchende Schwefelsäure wirken weder auf das Gas, noch auf seine Lösung. Kalium darin erhitzt, verbrennt unter Ausscheidung von Kohle zu Chlorkalium. Mit Luft oder mit Sauerstoff gemengt, verbrennt das Gas mit grüngesäumter Flamme. Chlor wirkt im hellen Tageslichte nur wenig darauf; bei Annäherung eines brennenden Körpers entzündet sich das Gemenge und verbrennt mit rother Flamme. Das specifische Gewicht des Gases ergab sich aus dem nachstehenden Versuche zu 1,763.

Volumen des Gases bei 13,7° C. und 0,m76 — 367,4 Cbc.

Gewicht des Ballons mit Gas gefüllt bei 6° C. — 0,m76 — 36,8256 Grm.

Gewicht des Ballons mit Luft gefüllt bei 6° C. — 0,m76 — 36,4912 Grm.

Ich habe es versucht, die Zusammensetzung desselben durch eine eudiometrische Analyse zu ermitteln, mich indessen bald überzeugt, dafs der Wasserstoffgehalt bei brennbaren Gasarten, welche Chlor enthalten, auf diesem Wege nicht bestimmt werden kann. Es entsteht nemlich dadurch ein bedeutender Fehler, dafs Chlorwasserstoffsäure bei höherer Temperatur durch Sauerstoffgas unter Bildung von Wasser und Ausscheidung von Chlor theilweise zersetzt wird.

Der nachstehende Versuch, bei welchem ein genau gemessenes Gemenge von trockner Chlorwasserstoffsäure mit Wasserstoff und einem Ueberschufs von Sauerstoff in einem Eudiometer verbrannt, und die gebildeten Verbrennungsproducte bei 135° C. gemessen wurden, beweist diefs auf eine unzweifelhafte Art.

	Beob. Vol.	Druck.	Temp.	Corr. Vol.
Salzsäure	42,6 —	0,m511 —	5,°5C. —	21,3.
Nach Zulassung von H	81,2 —	0,m550 —	4° C. —	44,0
Nach Zulassung von O	120,4 —	0,m591 —	4° C. —	70,1
Nach der Explosion .	132,0 —	0,m612 —	13,5°C. —	54,4.

Diesen Zahlen zufolge beträgt das Volumen des Gases nach der Verbrennung nur 54,4, während es der Theorie zufolge 58,7 hätte betragen müssen. Dafs dieser Unterschied auf einer Verbrennung des in der Salzsäure enthaltenen Wasserstoffs beruht, wird auch durch eine Ausscheidung von Chlor bestätigt, welche sich augenblicklich dadurch zu erkennen giebt, dafs sich nach der Explosion die blanke Oberfläche des Quecksilbers mit einer matten dem Glase adhärirenden Schicht von Quecksilberchlorür überzieht.

Es ist mithin unmöglich, die Zusammensetzung des Gases auf eudiometrischem Wege allein zu bestimmen. Die eudiometrische Verbrennung bietet indessen hinlängliche Anhaltspunkte dar, um einen sicheren Schlufs auf die Verdichtungsverhältnisse der Bestandtheile zu machen. Bei der Ausführung dieser Versuche geschah die Absorption der Salzsäure durch eine kleine, an einen Klavirdrath gegossene Kugel von krystallisirtem phosphorsaurem Natron, welches sich weit besser als Borax zur Trennung der Salzsäure von der Kohlensäure eignet. Diese letztere wurde auf ähnliche Weise durch ein möglichst kleines befeuchtetes Aetzkaliküglechen bestimmt.

	Beob. Vol.	Druck.	Temp.	Corr. Vol.
Anfängliches Gasvolumen . . .	42,2	0,m493	12°c	20,0
Nach Zulassung von O . . .	126,1	0,m578	14°c	69,6
Nach d. Verbr. u. Absorpt. d. H_2Cl_2	89,1	0,m540	13°c	45,9
Sauerstoffrückst. nach Absorpt. des CO_2	53,5	0,m505	13°c	25,9.

20,0 Volumina des Gases gaben daher 20,0 Raumtheile Kohlensäure. Bei Wiederholung des Versuchs, ergab sich eine ebenfalls genügende Uebereinstimmung:

	Beob. Vol.	Druck.	Temp.	Corr. Vol.
Anfängliches Gasvolumen . .	47,0	0,m498	8°c	23,40
Nach Zulassung von O	126,0	0,m579	8°c	72,96
Nach d. Verbr. u. Absorpt. d. H_2Cl_2	79,9	0,m540	8°c	43,14
O Rückstand nach Absorpt d. CO_2	39,0	0,m49	8°c	19,11.

23,4 Vol. Gas lieferten daher auch hier 24,0 Vol. Kohlensäure.

Eine unbestimmte Menge des reinen getrockneten Gases durch ein mit Kupfer und Kupferoxyd angefülltes Verbrennungsrohr geleitet, gab 0,4900 Grm. Kohlensäure und 0,3017 Wasser. Aus dem Gewichte dieser gefundenen Kohlensäure läfst sich leicht das Gasvolumen berechnen, welches bei diesem Versuche verbrannt wurde. Da das Gas bei der Verbrennung ein dem seinigen gleiches Volumen Kohlensäure liefert, die erhaltenen 0,49 Grm. Kohlensäure aber 247,9 Cbc. entsprechen, so müssen ebenfalls 247,9 Cbc. Gas verbrannt seyn. Diese wiegen aber dem specifischen Gewichte zufolge 0,5664 Grm. Das Gas enthält daher 24,11 pCt. Kohlenstoff und 5,99 pCt. Wasserstoff. Der Chlorgehalt wurde aus dem Inhalte des Verbrennungsrohrs bestimmt. Er läfst sich mit annähernder Genauigkeit finden, wenn man das chlorhaltige Kupferoxyd in einem Kolben mit verdünnter Salpetersäure übergiefst, und mehrere Tage im Dunkeln, ohne es zu erwärmen, sich selbst überläfst, die klare Flüssigkeit abgiefst, und den Versuch so lange wiederholt, bis alles Kupferoxyd aufgelöst ist. Die auf diese Art erhaltene Lösung gab 1,55 Chlorsilber und 0,023 Silber, woraus sich die nachstehende Zusammensetzung ergiebt.

				berechnet.		gefunden.
Kohlenstoff	C_2	151,6	—	24,01	—	23,78
Wasserstoff	H^6	37,4	—	5,92	—	5,92
Chlor	Cl_2	442,6	—	70,07	—	67,79
		631,6	—	100,00.		

Das oben gefundene specifische Gewicht 1,763 stimmt auf das Vollkommenste mit dieser Zusammensetzung überein:

2 Vol.	Kohlenstoffdampf	. . .	1,6728
6 »	Wasserstoff	. . . . . .	0,4138
2 »	Chlor	. . . .	4,8806
			6,9662 : 4 = 1,7415.

Fafst man das Resultat dieser Versuche zusammen, so ergiebt sich die unzweifelhafte Thatsache, dafs das bei dieser Zersetzung frei werdende Gas nichts anderes ist, als *Methylchlorür.*

Kakodylsaures Kakodylchlorid.

Die mit dem Methylchlorür übergehende ölartige, im Wasser unlösliche Flüssigkeit verhält sich dem Kakodylchlorür sehr ähnlich. Mit Quecksilberchloridlösung vermischt, giebt sie namentlich die früher beschriebene in seidenglänzenden Schüppchen krystallirende Quecksilberverbindung. Sie unterscheidet sich aber vom Kakodylchlorür dadurch, dafs bei der Bildung dieser Quecksilberverbindung keine Ausscheidung von Quecksilberchlorür stattfindet. Aufserdem besitzt sie eine höchst auffallende specifische Einwirkung auf die Geruchsnerven. Riecht man nemlich nur einige Sekunden lang auf ein damit befeuchtetes Glasfädchen, so steigert sich der anfangs fast ganz unmerkliche Geruch nach einiger Zeit bis zu einer unglaublichen Stärke, und verursacht einen heftigen Katarrh, der sich durch anhaltendes Niesen, profuse Schleimabsonderung, Röthung der Augen und Nase, und selbst den bei dieser Affection eigenthümlichen Ton der Sprache zu erkennen giebt. Riecht man an eine etwas gröfsere Quantität, so geht der Geruch allmählig in ein unerträgliches Gefühl über, das mit einem bohrenden Schmerz im kleinen Gehirn verbunden ist. Es dürfte nicht leicht eine Substanz geben, selbst das ätherische Senföl und Acrolein nicht ausgenommen, welche eine so mafslose Einwirkung auf die Schleimhäute ausübte, wie diese.

Um die Verbindung rein zu erhalten, wurden 20 Grm. Kakodylsuperchlorid bei mäfsiger Wärme, bis eine bemerkbare Färbung der Masse eintrat, destillirt, das erhaltene ölartige Produc

über Aetzbaryt entwässert, und in einem hermetisch verschlossenen rechtwinklig gelegenen Röhrchen der Destillation unterworfen.

I. 0,6046 mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gab 0,3273 Kohlensäure und 0,2075 Wasser.

II. 0,769 mit Salpetersäure behandelt, gaben 0,7996 Chlorsilber und 0,013 mit der Filterasche erhaltenes metallisches Silber.

III. 0,4089 eben so behandelt lieferten 0,4208 Chlorsilber und 0,0119 Silber.

IV. Die Arsenikbestimmung geschah auf folgende Weise: 0,1717 der Substanz würden in Dampfgestalt durch ein langes glühendes mit Glasstückchen gefülltes Verbrennungsrohr geleitet, wobei sich das Arsenik vollständig in Substanz und als Chlorarsenik abschied. Das Metall wurde darauf mit Königswasser in Arseniksäure verwandelt, mit einer Eisenoxydlösung, welche 0,2899 Eisenoxyd enthielt, versetzt, und durch Ammoniak gefällt. Das erhaltene arseniksaure Eisenoxyd betrug 0,4000.

Die Zusammensetzung der Verbindung ist daher:

Kohlenstoff	C_{20}	14,90	—	»
Wasserstoff	H_{60}	3,81	—	»
Arsenik	As_{10}	45,65	—	»
Chlor	Cl_{12}	26,21	—	26,36
Sauerstoff u. Verlust		9,44	—	»
		100,01.		

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes aus dem bei der Analyse gefundenen Verluste ist in diesem Falle nicht zulässig, da die Flüssigkeit mit grofser Begierde Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und daher eine Verunreinigung mit diesem Stoffe niemals völlig vermieden werden kann. Es läfst sich aber aus den Reactionen, welche die Verbindung zeigt, und dem Umstande, dafs sie die Elemente des Kakodyls enthält, der Schlufs ziehen, dafs der Sauerstoff in Verbindung mit Kakodyl als Kakodylsäure darin enthalten ist und dafs die Zahl der Sauerstoffatome nicht über 6 betragen kann.

Nimmt man daher eine Sauerstoffverunreinigung von 3,54 pCt. darin an, so gelangt man zu der Formel 2 Kd O_3 + 3 Kd Cl_4, aus der sich alle Reactionen, die der Stoff darbietet, einfach erklären lassen, und die, wie die beistehende Berechnung zeigt, mit den gefundenen Verhältnissen der übrigen Bestandtheile vollkommen übereinstimmt.

				berechnet.	gefunden.
Kohlenstoff	C_{20}	. . .	1517,1	— 15,41	— 15,45
Wasserstoff	H_{60}	. . .	374,4	— 3,81	— 3,95
Arsenik	As_{10}	. . .	4700,4	— 47,72	— 47,34
Chlor	Cl_{12}	. . .	2655,9	— 26,97	— 27,16
Sauerstoff	O_6	. . .	900,0	— 6,09	— 6,12
			9847,8	— 100,00	— 100,00.

Legt man die aus diesen Zahlen abgeleitete Formel 2 Kd O_3 + 3 Kd Cl_4 zum Grunde, so erklärt sich die Zersetzung, welche das Kakodylsuperchlorid bei höheren Temperaturen erleidet, auf das Einfachste. 2 At. des Superchlorids geben nemlich 2 At. Chlor an den Kohlenwasserstoff eines Kakodylsäure-Atoms ab, welches dadurch, indem das Arsenik mit dem Sauerstoff als arsenige Säure austritt, in Methylchlorür übergeht.

$$\left.\begin{array}{r} 2\ C_4\,H_{12}\,As_2\,Cl_6 \\ C_4\,H_{12}\,As_2\,O_3 \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l} 2\ C_4\,H_{12}\,As_2\,Cl_4 \\ C_4\,H_{12}\,Cl_4 \\ As_2\,O_3. \end{array}\right.$$

Man sieht daher, dafs die Bildung des Chlorids aus dem Superchlorid auf einer Reduction beruht, welche durch eine überwiegende Verwandtschaft des Methylradicals zum Chlor des Kakodylsuperchlorids bedingt wird. Es verdient dabei alle Beachtung, dafs es auch hier nur das dritte Chloräquivalent ist, welches der Verbindung auf diese Art entzogen werden kann, und welches daher mit schwächerer Verwandtschaft an das Radikal gebunden ist, als die beiden anderen. Er kann nach dieser Betrachtung nicht mehr bezweifelt werden, dafs auch das Chlor in allen den Sauerstoffverbindungen entsprechenden Verhältnissen mit dem Kakodyl zusammentritt.

$C_4 H_{12} As_2$ Kakodyl.
$C_4 H_{12} As_2 Cl_2$ Kakodylchlorür.
$C_4 H_{12} As_2 Cl_4$ Kakodylchlorid (im kakodylsauren Kakodylchlorid).
$C_4 H_{12} As_2 Cl_6$ Kakodylsuperchlorid (im basischen Kakodylsuperchlorid).

Die beiden höchsten Glieder dieser Reihe sind zwar nur in ihren Verbindungen mit Kakodylsäure und mit Metalloxyden bekannt. Allein sie zeigen darin ein Verhalten, welches jeden Zweifel über ihre Existenz ausschliefst. Sie bieten ganz dieselben Reductionserscheinungen dar, welche wir bei der analogen Verbindung des Schwefels näher betrachtet haben. Auch hier läfst sich durch Einwirkung eines Wasser zersetzenden Metalles auf das Superchlorid die ganze Reihe der übrigen Verbindungen bis zu dem Radikal herab erzeugen.

Wir haben oben den Beweis geführt, dafs die Verbindung $Kd S_2$ als ein nach der Formel $Kd S + Kd S_3$ zusammengesetztes Schwefelsalz betrachtet werden mufs. Das Kakodylchlorid würde eine ähnliche Ansicht zulassen, die indessen wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, weil sie für das kakodylsaure Kakodylchlorid auf die ungewöhnliche Formel $4\ Kd O_3 + Kd Cl_2 + 3\ Kd Cl_6$ führt. Wenn indessen auch diese Formel vor der oben angenommenen keinen Vorzug verdient, so erklärt sich doch daraus auf das Einfachste die Bildung des Kakodylchlorürs aus dem kakodylsauren Chlorid, und die mannigfaltigen Reactionen, welche das letztere mit dem ersteren gemein hat.

Das kakodylsaure Kakodylchlorid steht noch besonders zu einer anderen Verbindung in naher Beziehung, welche ich im ersten Abschnitte dieser Untersuchung unter dem Namen Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd (40) beschrieben habe, und von der ich es unentschieden liefs, ob sie als eine Verbindung von Kakodyloxyd mit Quecksilberchlorid, oder als ein Oxychlorür vom Kakodylchlorid mit Quecksilberoxydul betrachtet werden müsse.

Ich habe an dem angeführten Ort der ersteren Ansicht den Vorzug gegeben, weil sie die Zersetzung des Stoffes am einfachsten erklärte, und die hypothetische Annahme einer damals noch unbekannten Chlorstufe des Kakodyls entbehrlich machte. Da indessen nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit die Existenz dieses Kakodylchlorids nicht mehr in Zweifel gezogen werden kann, und die sämmtlichen Reactionen in der ersteren Ansicht ebenfalls ihre Erklärung finden, so stehe ich nicht mehr an, die Formel $Hg_2O + Kd Cl_4$ als die wahrscheinlichere zu betrachten, da sie die Bildung und das Bestehen dieser Verbindung besser erklärt, als die früher angenommene.

34. *Quecksilberoxyd-Kakodylsuperchlorid.*

Bei dem Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylsäure und Quecksilberchlorid bilden sich perlmutterglänzende Schüppchen, welche sich unter der Flüssigkeit nach einiger Zeit oder bei dem Umkrystallisiren aus Alkohol in feine weifse Nadeln verwandeln. Diese Krystalle sind geruchlos, und im Wasser fast in allen Verhältnissen löslich. Bei dem Erhitzen schmelzen sie zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche bei höheren Temperaturen unter Ausgabe von arsenikalisch riechenden Producten in Chlorwasserstoffsäure und Chlorquecksilber zersetzt werden. Sie lassen sich mit chromsaurem Bleioxyd analysiren, wenn man eine hinlänglich hohe Temperatur anwendet, wobei das Chlorquecksilber völlig zersetzt wird. Läfst man den vorderen Theil des Verbrennungsrohrs etwas weiter aus dem Ofen hervorragen, so setzt sich das Quecksilber vollständig darin ab, ohne dafs auch nur eine Spur davon in das Chlorcalciumrohr gelangt. Man kann das Quecksilber auf diese Art mit gröfserer Schärfe, als es durch irgend eine andere Methode möglich ist, bestimmen, wenn man die etwas aus dem Ofen hervorgezogene Röhre, nachdem die Verbrennung beendigt und Luft durch den Apparat gesogen ist, mit einem Wassertropfen absprengt, das abge-

sprengte Stückchen zuerst mit dem Quecksilber und dann leer wiegt. Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,4970 der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,1064 Kohlensäure und 0,0780 Wasser und 0,239 Quecksilber.

II. 0,8018 derselben Substanz lieferten 0,1723 Kohlensäure und 0,1320 Wasser.

III. 0,588 mit einem Gemenge von Kalkerde und chlorsaurem Kali geglüht gaben 0,2802 Quecksilber.

IV. 0,7000 in Wasser gelöst mit Silbersolution gefällt und mit einem *sehr grofsen* Ueberschufs von Salpetersäure gekocht, gab 0,5505 Chlorsilber und 0,0242 metallisches Silber.

				berechnet.		gefunden.		
						I.		II.
Kohlenstoff	C_4	303,2	—	5,78	—	5,88	—	5,90
Wasserstoff	H_{14}	87,4	—	1,66	—	1,74	—	1,83
Arsenik	As_2	940,0	—	17,84	—	»	—	»
Sauerstoff	O_3	300,0	—	5,69	—	»	—	»
Quecksilber	Hg_2	2531,6	—	48,03	—	48,08	—	47,6
Chlor	Cl_6	1106,5	—	21,00	—	20,54	—	»
		5268,7	—	100,00.				

Die wahrscheinlichste dieser Zusammensetzung entsprechende Formel ist:

$$Hg_2O_2 + Kd\,Cl_6 + H_2O.$$

35. *Basisches Kakodylsuperbromid.*

Die neutrale, der Kakodylsäure entsprechende Bromverbindung, scheint nicht für sich bestehen zu können. Leitet man trockene gasförmige Bromwasserstoffsäure über die sorgfältig von Wasser befreite Kakodylsäure, so bildet sich unter Ausscheidung von Wasser und Brom das dem Oxyde entsprechende Bromid. Das basische Superbromid dagegen kann auf dieselbe Weise erhalten werden, wie die analoge Chlorverbindung. Nur

ist es schwieriger rein darzustellen, da es nicht krystallisirt und bei dem Erwärmen noch leichter zersetzt wird als das Superchlorid.

Die Substanz wird am leichtesten durch Auflösen von Kakodylsäure in concentrirter Bromwasserstoffsäure dargestellt. Eine Bromwasserstoffsäure, welche man durch Behandeln von Brom mit Schwefelwasserstoff erhält, kann wegen der darin enthaltenen Schwefelsäure nicht unmittelbar zu dieser Darstellung benutzt werden. Um diese Verunreinigung zuvor daraus zu entfernen, setzt man so lange Barytwasser hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, und destillirt so viel von der Flüssigkeit ab, bis das übergehende Wasser anfängt, deutlich sauer zu reagiren, und der Rückstand von ausgeschiedenem Brom sich gelblich färbt. Dieser Rückstand mit phosphatischer Säure destillirt, liefert eine farblose Säure, welche eine hinlängliche Concentration besitzt, um zur Darstellung der in Rede stehenden Bromverbindung verwandt zu werden. Löst man nur so viel Kakodylsäure darin auf, dafs die Flüssigkeit noch eine stark saure Reaction zeigt, und dampft man die Masse bei 0° im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Kalkerde ab, so erhält man die Verbindung zwar nicht völlig rein, aber doch von hinlänglich constanter Zusammensetzung, um sie der Analyse unterwerfen zu können.

Das auf diese Art bereitete Kakodylsuperbromid bildet eine farblose, zähe, syrupsdicke, geruchlose Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit ist *vollkommen neutral*, nimmt aber bei dem Verdünnen mit Wasser, worin sie in allen Versältnissen löslich ist, eine stark saure Reaction an, indem sie in Kakodylsäure und Bromwasserstoffsäure zerfällt. Dieselbe Zersetzung erleidet sie ebenfalls an der Luft, indem sie begierig Feuchtigkeit anzieht. Im Alkohol ist sie ebenfalls in allen Verhältnissen löslich. Mit metallischem Zink behandelt, wird sie wie die entsprechende Chlorverbindung zu Kakodylbromür reducirt, und erleidet, wie diese,

bei höherer Temperatur eine Zersetzung in arsenige Säure, Brommethyl und kakodylsaures Kakodylbromid, auf die ich sogleich zurückkommen werde.

Die Verbindung läfst sich nur mit chromsaurem Bleioxyd, und selbst durch dieses nur schwierig vollständig verbrennen. Um eine Ausscheidung von Brom bei der Analyse zu vermeiden, reicht es hin, den vordern Theil des Verbrennungsrohrs mit Kupferspähnen anzufüllen, wodurch dieser Stoff völlig zurückgehalten wird.

I. 0,5871 Substanz gab 0,2515 Kohlensäure und 0,2293 Wasser.

II. 0,5430 lieferten 0,2325 Kohlensäure und 0,218 Wasser.

III. Aus 1,000 wurde 0,582 Bromsilber und 0,0276 bei der Verbrennung des Filters reducirtes Silber erhalten.

				berechn.		gefunden.		
						I.		II.
Kohlenstoff	C_{16}	1213,6	—	11,72	—	11,78	—	11,77
Wasserstoff	H_{72}	449,2	—	4,33	—	4,33	—	4,44
Arsenik	As_8	3760,0	—	36,30	—	»		
Brom	Br_6	2934,9	—	28,33	—	26,44		
Sauerstoff	O_{21}	2000,0	—	19,32	—	»		
		10357,7.						

Aus diesen Zahlen und den Verhältnissen, unter denen die Verbindung entsteht, ergiebt sich die Formel $Kd\,Br_6 + 3\,Kd\,\dot{O}_3 + 12\,H_2\,O$. Da bei der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Kakodylssäure keine besonderen Zersetzungsprodukte entstehen, so kann die Verbindung aufser Kakodylsäure, Kakodylsuperbromid, Wasser und Bromwasserstoffsäure keine Stoffe weiter enthalten. Dafs aber die letztere nicht unter ihren Elementen enthalten ist, ergiebt sich aus der völligen Abwesenheit einer sauren Reaction, die erst dann hervortritt, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Aus dieser Reaction erklärt sich zugleich der ziemlich bedeutende Verlust an Brom, wel-

chen die Analyse ausweist. Das Superbromür wird nämlich durch Wasser in Kakodylsäure und Bromwasserstoffsäure zersetzt, die während des Abdampfens im luftleeren Raume verdunstet, und eine entsprechende Menge Kakodylsäure zurückläfst — eine Reaction, die bei den meisten sauren Chloriden der Metalle auf ähnliche Weise stattfindet.

Das basische Kakodylsuperbromid, läfst sich mit dem Algarothpulver vergleichen, dem es seinem Verhalten, seiner Zusammensetzung und seiner Entstehung nach vollkommen entspricht, wie sich aus den beistehenden Formeln ergiebt.

$$Kd\,Br_6 + 3\,Kd\,O_3 + 12\,H_2O$$
$$Sb_2Cl_6 + 3\,Sb_2O_3 + 9\,H_2O.$$

Der Stoff erleidet bei dem schwachen Erhitzen dieselbe Zersetzung, wie die oben betrachtete Chlorverbindung, indem er in gasförmiges Methylbromür, zurückbleibende arsenige Säure, kakodylsaures Kakodylbromid und Wasser zerfällt.

$$\left.\begin{matrix} 2\,C_4\,H_{12}\,As_2\,Br_6 \\ C_4\,H_{12}\,As_2\,O_3 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} 2\,C_4\,H_{12}\,As_2\,Br_4 \\ C_4\,H_{12}\,Br_4 \\ As_2\,O_3. \end{matrix}\right.$$

Das Methylbromürgas, welches auf dieselbe Art, wie die entsprechende Chlorverbindung erhalten wird, zeigt folgende Eigenschaften:

Es bildet ein farbloses Gas, das einen schwach ätherartigen Geruch besitzt, von dem ich es unentschieden lassen mufs, ob er dem Gase eigenthümlich ist, oder von der sich zersetzenden Mischung herrührt, aus welcher dasselbe erhalten wird. Vom Wasser und eben so vom Aether wird das Gas kaum etwas absorbirt. Alkohol dagegen löst es noch leichter als das entsprechende Chlorür auf. Schon einige Grade unter 17° C. verwandelt es sich in ein dünnflüssiges, ätherartiges, durchsichtiges Liquidum. Mit Luft vermengt, brennt es über der Flamme einer Spirituslampe mit gelblicher Flamme. Mit Sauerstoff explodirt es heftig mit blauer Flamme unter Bildung von Kohlensäure, Brom-

wasserstoff, Wasser und freiem Brom, von dem das zurückbleibende Gas braunroth gefärbt ist. In seinen übrigen Eigenschaften stimmt es mit dem Chlormethyl überein.

Bei der eudiometrischen Prüfung ergab sich, dafs ein Volumen des Gases bei der Verbrennung mit Sauerstoff ein gleiches Volumen Kohlensäure erzeugt, nämlich:

	Vol.		Druck.		Temp.
Anverwandtes Volumen	55,2	bei	0,m5081	und	12,°5c.
Nach der Explosion mit O . .	82,2	»	0,m5376	»	12,°5c.
Nach Absorption der CO_2 . .	31,0	»	0,m4814	»	11,°2c.

26,8 Volumina Gas geben daher bei 0° C. und 1m Druck 27,9 Vol. Kohlensäure, woraus zugleich folgt, dafs in einem Vol. des Gases ½ Vol. Kohlenstoffdampf enthalten ist. Mit diesem Verdichtungsverhältnifs stimmt das aus nachstehenden Daten berechnete spec. Gew. vollkommen überein:

Vol. des Gases im Ballon bei 16°,8c und 0,m7221 Druck = 4219 C. C.

Gewicht des Ballons mit Luft gefüllt bei 6°,2c und 0,m7421 = 7,8397 Grm.

Gewicht des Ballons mit Gas gefüllt bei 6°,2c und 0,m7421 = 7,9465 Grm.

Führt man die Rechnung aus, so ergiebt sich die Zahl 3,155, welche der auf theoretischem Wege gefundenen Zahl sehr nahe kommt, nämlich:

2 Vol.	Kohlenstoffdampf	1,6856
6 »	Wasserstoff	0,4128
2 »	Bromdampf	10,7867
		12,8851

$$\frac{12,8851}{4} = 3,221.$$

36. Basisches Kakodylsäuperfluorid.

Kakodylsäure löst sich leicht und vollständig in concentrirter Fluorwasserstoffsäure unter starker Erhitzung auf. Bei dem Abdampfen im Wasserbade entweicht die überschüssige Fluor-

wasserstoffsäure und hinterläfst eine Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten zu sehr schön ausgebildeten prismatischen Krystallen gesteht, die durch Pressen zwischen Löschpapier und Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Kalk rein erhalten werden konnten.

Die so dargestellte Verbindung bildet lange, vollkommen durchsichtige, prismatische Krystalle, oder bei schnellem Abdampfen eine biegsame krystallinisch fasrige Masse. Die Krystalle sind geruchlos, im Wasser und Alkohol leicht löslich, zerfliefsen an der Luft zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit. Sie greifen das Glas bedeutend an und lassen sich nur in Platingefäfsen aufbewahren. Bei dem Erhitzen schmelzen sie, geben zuerst Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure und dann alkarsinartig riechende Produkte aus und verbrennen zuletzt mit fahler Arsenikflamme unter Zurücklassung einer leicht verbrennlichen Kohle. Die gasförmigen Produkte, welche bei dieser Zersetzung frei werden, scheinen kein Methylfluorür zu enthalten.

I. 0,3855 gab 0,2150 Kohlensäure und 0,154 Wasser.

II. 0,650 der Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,2585 Wasser.

III. Zur Bestimmung des Fluorgehalts wurden 0,4677 der Substanz in einem Platingefäfs aufgelöst, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und der Niederschlag mit Spiritus ausgewaschen. Das erhaltene Fluorblei wog 0,715.

Diese Versuche entsprechen folgender Zusammensetzung:

						gefund.		
Kohlenstoff	C_{12}	910,2	—	15,18	—	15,33	—	»
Wasserstoff	H_{42}	262,1	—	4,37	—	4,43	—	4,41
Arsenik	As_6	2820,0	—	47,05	—	»		
Fluor	Fl_6	1402,8	—	23,40	—	23,38		
Sauerstoff	O_6	600,0	—	10,00				
		5995,1	—	100,00.				

Daraus ergiebt sich die Formel:

$$2 Kd Fl_6 + Kd O_3 + 3 H_2 O.$$

Ich beschliefse diese langwierige Untersuchung mit einer übersichtlichen Zusammenstellung derjenigen Stoffe, welche als Verbindungen des unzersetzten Radikals betrachtet werden müssen, indem ich die nicht fern liegenden Folgerungen, welche sich für die allgemeine Theorie der organischen Zusammensetzung daraus ableiten lassen, um so mehr hier übergehen zu können glaube, als ich darüber im Verlaufe der Untersuchung selbst wiederholte Andeutungen gegeben habe, die eine weitere Ausführung entbehrlich machen.

I. Das Radikal.

$C_4 H_{12} As_2 = Kd$.

II. Sauerstoffverbindungen.

$Kd O$.

$Kd O + x S O_3$.

$Kd O + x N_2 O_5$.

$Ag O + 3 Kd O . N_2 O_5$.

$H_2 O + Kd O_3$.

$Kd O + Kd O_3 = Kd O_2$.

$Ag O + Kd O_3$.

$Ag O + 3 Kd O_3 + 2 H_2 O$.

$(Ag O + Kd O_3) + Ag O + N_2 O_5$.

$2 (Cu O + 2 Kd O_3) + 7 Cu Cl_2$.

III. Schwefelverbindungen.

$Kd S$.

$Kd S + 3 Cu S$ *).

$Kd S_3$.

$Kd S + Kd S_3 = Kd S_2$.

$Au_2 S + Kd S_3$.

$Cu_2 S + Kd S_3$.

$Bi S + Kd S_3$.

$Pb S + Kd S_3$.

$Sb_2 S_3 + 3 Kd S_3$.

IV. Tellurverbindung.

$Kd Te$.

V. Selenverbindung.

$Kd Se$.

VI. Chlorverbindungen.

$Kd Cl_2$.

$Kd Cl_2 + Cu Cl_2$.

$Kd O + 3 Kd Cl_2$.

$Kd Cl_6$.

---

*) Diese Verbindung, welche ich in der Abhandlung aufzuführen vergessen habe, wird durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylsulfür mit salpetersaurem Kupferoxyd erhalten. Sie krystallisirt in ausgezeichnet schönen, luftbeständigen, demantglänzenden, regulären Octaëdern.

$2KdO_3 + KdCl_6 + 6H_2O$.
$2HgO + KdCl_6 + H_2O$.
$2KdO_3 + 3KdCl_4$.
$Hg_2O + KdCl_4$.

VII. Bromverbindungen.

$KdBr_2$.
$Hg_2O + KdBr_4$.
$KdBr_6 + 3KdO_3 + 12H_2O$.

VIII. Fluorverbindungen.

$KdFl_2$.
$2KdFl_6 + KdO_3 + 3H_2O$.

IX. Jodverbindungen.

KdJ_2.
$KdO + 3KdJ_2$.

X. Cyanverbindung.

$KdCy_2$.

Versuche zur Bestimmung der verschiedenen Natur der Fluorborsäure und der Borfluorwasserstoffsäure;

von *J. Berzelius.*

(Aus der Kongl. Vet. Acad. Handl. für 1842; übers. von Dr. Wiggers.)

Die Fluorborsäure wurde 1810 von Thénard und Gay-Lussac entdeckt und in deren Recherches physico-chimiques, T. II. p. 38 beschrieben. Sie wurde erhalten, als sie das ebenfalls von ihnen entdeckte Fluorborgas bis zur völligen Sättigung von Wasser absorbiren liefsen. Auf diese Weise bereitet, ist sie ein rauchendes, dickes und schweres Liquidum, aus dem durch Kochen eine gewisse Portion Fluorborgas wieder ausgetrieben werden kann; aber darauf raucht die Säure nicht mehr, sondern sie destillirt bei einem hohen Siedpunkte unverändert über. Sie ist dann der concentrirten Schwefelsäure ähnlich, und schwärzt, wie diese, verschiedene organische Stoffe. Gay-Lussac und Thénard geben an, dafs sie mit Basen eigenthümliche Salze bildet, von denen sie jedoch nur das Ammoniumsalz darzustellen versuchten, durch dessen Sublimation (wobei Borsäure zurückblieb) es ihnen glückte, die Zusammenset-

zung dieser Säure darzulegen, nach den Ansichten der Zeit, aus Borsäure und aus Flufsspathsäure, betrachtet als Sauerstoffsäuren.

Bei den Versuchen, welche ich 1824 der Königl. Acad. über verschiedene Fluorverbindungen mittheilte, zeigte es sich, dafs das Fluorborgas, wenn es von Wasser absorbirt wird, ohne dafs dasselbe auf einen höheren Sättigungsgrad gebracht wird, Borsäure absetzt, theils pulverförmig und theils beim Erkalten der durch die Absorption des Gases erhitzten Flüssigkeit in Krystallen.

Seitdem sich die chemischen Begriffe von der Natur der Salzbilder festgestellt hatten, glauben wir zu wissen, dafs das Fluorborgas eine Verbindung von Fluor mit Bor ist, welche keinen Sauerstoff enthält, und welche, gleichwie mehrere andere ähnliche Verbindungen, durch Wasser auf die Weise zersetzt werden mufs, dafs sich der Sauerstoff mit dem Radikal und der Wasserstoff mit dem Salzbilder vereinigt. Dieses Factum war also keineswegs eigentlich unerwartet, und da dasselbe auswies, dafs auf diese Weise Borsäure und Fluorwasserstoffsäure entstehen, so zeigte es auch das bis dahin unbekannte Verhältnifs, in welchem Bor und Fluor mit einander verbunden waren. Aber es stellte sich dabei das Ungewöhnliche heraus, dafs nicht die ganze Quantität von Fluorbor durch das Wasser auf diese Weise zersetzt wurde, sondern nur $1/4$ davon, und dafs nach der Abscheidung der Borsäure der Rückstand eine saure Flüssigkeit war, die, mit Basen gesättigt, eigenthümliche, sauerstofffreie Salze gab, welche ich Borfluorsalze nannte, zusammengesetzt aus 1 At Fluorür und 1 At. Fluorbor, und von denen ich diejenigen beschrieben habe, welche mit den gewöhnlicheren, stärkeren Salzbasen gebildet werden (K. V. Acad. Handl. 1823. p. 68).

In der von mir untersuchten Borfluorwasserstoffsäure war $1/4$ von dem Bor des Fluorbors gegen Wasserstoff ausgewechselt worden, aber in Thénard's und Gay-Lussac's Fluorborsäure ist das Fluorbor scheinbar unzersetzt mit dem Wasser

vereinigt, ohne dafs sich Borsäure abgeschieden hat. Sehr natürlich entstehen die Fragen: Was ist diese Säure? Wie verhalten sich ihre mit Basen gebildeten Salze zu den Borfluorsalzen?

Ehe ich zur Beantwortung dieser Fragen übergehe, will ich einige Betrachtungen über den Grad von Sicherheit anstellen, womit die Zusammensetzung des Fluorbors bekannt ist. Die Schwierigkeiten, welche man zu überwinden gehabt hat, um Kenntnifs von dem Atomgewicht des Bors zu bekommen, sowohl in Rücksicht auf den Sauerstoffgehalt der Borsäure als auch auf die Anzahl von Sauerstoffatomen, welche diese Säure enthält, sind bekannt. Wir haben aus den darüber angestellten Versuchen den Schlufs gezogen, dafs sie aus 1 At. Bor und 3 At. Sauerstoff besteht.

Bekanntlich haben wir gewichtige Gründe für die Annahme, dafs die Gase aller Grundstoffe in einem bestimmten Volum eine gleiche Anzahl von einfachen Atomen enthalten. Damit stimmt auch die specifische Wärme derselben überein, welche ebenfalls gleich ist, und die Ausnahmen, welche z. B. bei den Gasen des Schwefels und des Phosphors stattfinden, beruhen offenbar auf allotropischen Verhältnissen. Denn in allen bekannten gasförmigen Verbindungen des Schwefels und des Phosphors, welche gewogen werden können, fällt das spec. Gew., mit Beobachtung gewöhnlicher und bei analogen Verbindungen stattfindender Condensations-Verhältnisse bei der Vereinigung, vollkommen normal nach dieser Annahme aus, mit den kleinen Abweichungen, welche der Druck der Atmosphäre auf leicht coërcibele Gase verursacht, und welche für diese Frage ganz vernachlässigt werden können. Daraus folgt also, dafs das normale spec. Gewicht eines jeden Grundstoffs in Gasform sich zu dem Atomgewicht desselben verhalten wird, wie sich das spec. Gew. des Sauerstoffgases zu dem Atomgewicht desselben verhält, oder wie das spec. Gew. des Wassergases sich zu dem Atomgewicht des-

selben verhält. Es ist also möglich, das spec. Gew. eines Grundstoffs in Gasform zu berechnen, welches derselbe in der Temperatur hat, worin er in Gas verwandelt wird, auch wenn es nicht möglich ist, eine solche Wägung anzustellen; und ist das Atomgewicht richtig bekannt, so wird das berechnete Resultat sicherer, als ein directer Wägungsversuch, wenn dieser ausgeführt werden kann.

Das Bor gehört zu den Körpern, die nicht in Gasform erhalten werden können; das spec. Gew. desselben in Gasform mufs also berechnet werden. Sein Atomgewicht ist 489,153. Das Atomgewicht des Sauerstoffs ist = 100, und das spec. Gew. desselben ist nach Baron Wrede's Wägung = 1,1052. Es entsteht also folgende einfache Rechnung: 100 : 1,1052 = 489,153 : 1,50435, welches das spec. Gew. des Bors in Gasform wird. Auf ähnliche Weise findet man, dafs das spec. Gew. des Fluorgases = 1,2928 seyn mufs.

Die Borsäure ist zusammengesetzt aus 1 At. Bor und 3 At. Sauerstoff, und wenn das Fluorbor durch Wasser gerade auch in Borsäure und in Fluorwasserstoffsäure zersetzt wird, so mufs das Fluorbor aus 1 At. Bor und 6 At. oder 3 Aeq. Fluor bestehen. Dumas hat das Gas des Fluorbors gewogen, und das spec. Gew. desselben = 2,3124 gefunden. Es mufs in Gasform bestehen aus:

1 Vol. Borgas	. . . .	= 1,50435
6 » Fluorgas	. . . .	= 7,75680
	zusammen wiegend	= 9,26115.

Wenn sich diese 7 Vol. im Augenblicke der Vereinigung von 7 zu 4 Vol. condensirt haben, einem Condensations-Verhältnisse, welches zu den gewöhnlichsten gehört, wenn in ein Gas eine gröfsere Anzahl von einfachen Volumen eingetreten ist, so ist das spec. Gew. des Fluorborgases $\frac{9,26115}{4} = 2,3153$, und

es besteht aus 1 Vol. Bor und 3 Vol. Fluor, welche 6 Vol. von dem einfachen Fluorgase entsprechen.

Machen wir eine entsprechende Berechnung für das spec. Gew. des Chlorborgases, in welchem das spec. Gew. des einen Bestandtheils durch directe Wägung hat controlirt werden können, so kommen wir zu einem eben so befriedigenden Resultat. Dumas hat das spec. Gew. des Chlorborgases durch directe Wägung bestimmt und dasselbe = 4,03532 gefunden.

1 Vol. Borgas	. . . . =	1,50435
6 » Chlorgas	. . . . =	14,64204
		16,14639,

condensirt von 7 Vol. auf 4 erhalten wir $\frac{16{,}14639}{4} = 4{,}03659$.

Aus der Uebereinstimmung dieser beiden ergiebt es sich, dafs das Atomgewicht des Bors einigermafsen nahe dem richtigen Verhältnisse gefunden seyn mufs *).

Aus dem Angeführten folgt mit Sicherheit, dafs das Fluorbor aus 1 At. Bor und 3 Doppelatomen oder Aequivalenten Fluor

*) Es verdient bemerkt zu werden, dafs, wenn man dieselben Berechnungen für die gasförmigen Verbindungen des Kiesels mit Fluor und mit Chlor ausführt, man eben so gute Uebereinstimmungen erhält. Dumas hat beide gewogen und für das Fluorkieselgas 3,600 und für das Chlorkieselgas 5,939 gefunden. Das nach dem Atomgewicht berechnete spec. Gew. für das Kieselgas ist = 3,0649.

1 Vol. Kieselgas	= 3,0649	1 Vol. Kieselgas	= 3,0649
6 » Fluorgas	= 7,7568	6 » Chlorgas	= 14,6420
	10,8217.		17,7069.

Aber hier zeigt es sich, dafs die 7 Vol. sich nicht zu 4, sondern zu 3 condensirt haben, denn $\frac{10{,}8217}{3} = 3{,}6072$ u. $\frac{17{,}7069}{3} = 5{,}9023$. Das Vol. der Salzbilder ist hier auf die Hälfte condensirt und das Volum des Kiesels ist verschwunden. Dieser Unterschied zwischen beiden wird nicht durch Berechnung von anderen relativen Atomverhältnissen in den Verbindungen eines derselben oder beider mit Sauerstoff und mit Salzbildern aufgehoben.

besteht = BFl_6, und dafs es deshalb wissenschaftlich *Borsuperfluorid* genannt werden mufs.

Wenn das Borsuperfluorid bei der Auflösung im Wasser bis zur Sättigung keine Borsäure absetzt, oder die, welche anfänglich abgesetzt wird, wieder aufnimmt, so dafs in der concentrirten Flüssigkeit keine Borsäure mehr frei enthalten ist, so mufs diese Flüssigkeit entweder eine Auflösung von unverändertem Borsuperfluorid oder eine Verbindung von Fluorwasserstoffsäure mit Borsäure seyn. Ist sie ganz einfach eine Auflösung von Borsuperfluorid, so mufs sie durch Basen zersetzt werden, ist sie eine chemische Verbindung der Fluorwasserstoffsäure mit Borsäure, verbunden mit Wasser, also eine wasserhaltige Doppelsäure, so mufs sie mit Basen ähnliche Verbindungen eingehen, wie mit Wasser, d. h. es mufs Doppelsalze geben, worin 1 At. von einem borsauren Salze mit 3 Atomen Fluorür der Base verbunden ist, für jedes Atom Borsäure, welches in dem Salze enthalten ist, und es müssen sich diese direct aus einem borsaurem Salze und einem Fluorür hervorbringen lassen.

Ich löste daher 1 Atomgewicht $Na O, B O_3$ und 3 Atomgewichte Fluornatrium zusammen in siedendem Wasser auf, eben so 1 Atomgew. $Na O, 2 B O_3$ (Borax) und 6 Atomgew. Fluornatrium. Die Salze waren vor dem Abwägen frisch geglüht worden. Die Lösungen wurden durch Verdunstung in gelinder Wärme der Krystallisation überlassen, wobei sie bis auf den letzten Tropfen in regelmäfsigen Krystallen von einerlei Art anschossen, ohne dafs eins von den Salzen besonders auskrystallisirte. Beide Doppelsalze sind durchsichtig und in der Luft unveränderlich, aber sie verlieren Krystallwasser und werden weifs, ohne zu zerfallen, wenn sie an einem + 40° warmen Orte liegen. Die Krystallform von beiden ist nach Hrn. Wallmarks Untersuchung gleich, nämlich vierseitige, dem Ansehen nach rechtwinklige Prismen, welche am Ende schief abgestumpft und mit zwei Ecken abgestumpft sind. Sie scheinen dem triklinometri-

schen oder dem tetartoprismatischen System anzugehören. Sie reagiren alkalisch und blähen sich ein wenig auf, ehe sie schmelzen, aber bedeutend weniger, wie die einfachen borsauren Salze. Das vor dem Löthrohr geschmolzene Salz erstarrt durchsichtig wie Glas.

Das Salz, welches aus $NaO, BO_3 + 3 NaF_2$ besteht, verlor beim Erhitzen im Platintiegel bis zum Schmelzen 27 pCt. an Gewicht, entsprechend der Formel $3 NaF_2 + NaO, BO_3 + 8 H_2O$, welche nach der Rechnung 27,26 pCt. Wasser ausweist. Die geschmolzene Masse füllte sich beim langsamen Erkalten mit kleinen milchweifsen Körnern, so dafs sie ihre Durchsichtigkeit nur an den dünnen Rändern, welche am schnellsten erstarrten, behielt. Beim Auflösen in kaltem Wasser blieb eine durchscheinende, körnige Salzmasse ungelöst zurück, welche im Ansehen dem Borfluornatrium glich, aber sie gab sich als kleine abgesetzte Krystalle von Fluornatrium zu erkennen, die, wenn sie mit der Flüssigkeit, nachdem dieselbe mit einer hinreichenden Quantität Wasser verdünnt worden war, gekocht wurden, sich wieder auflösten und beim Verdunsten das Doppelsalz wieder in klaren Krystallen hervorbrachten, die mit einer sehr grofsen Anzahl von Flächen versehen waren.

Das Salz $= 6 NaF_2 + NaO, 2 BO_3$ verlor beim Glühen 35,8 pCt., entsprechend 22 At. Wasser, welche nach der Rechnung 35,94 pCt betragen *), entsprechend den Formeln:

$$3 NaF_2 + NaO, BO_3 + 8 H_2O.$$
$$3 NaF_2 + BO_3, 2 H_2O + 12 H_2O.$$

Die Vertheilung des Wassers zwischen beiden Verbindundungen ist allerdings arbiträr und kann 10 At. in jeder ausma-

*) Dafs in diesen Versuchen der Wassergehalt ein wenig zu gering ausgefallen ist, rührt von der Eigenschaft dieser Salze her, in trockner Luft ein wenig Krystallwasser an der Oberfläche zu verlieren und dadurch trübe zu werden.

chen, wenn es nicht entschieden ist, dafs der Krystallwassergehalt in dieser Verbindung derselbe seyn werde, wie wenn das Salz allein angeschossen ist. Die geschmolzene Masse dieses Salzes enthielt auch einige milchweifse Krystalle von Fluornatrium, zwischen denen das Uebrige durchsichtig war. Nach der Wiederauflösung in siedendem Wasser schofs das Salz beim Verdunsten bis auf den letzten Tropfen an, ohne dafs es Borfluornatrium absetzte, und ohne Veranlassung zu der Vermuthung darzubieten, dafs beim Glühen des Salzes Fluorbor gebildet worden und weggegangen sey.

Das letzte Glied in dem eben angeführten Salze enthält eine Verbindung von Fluornatrium mit borsaurem Wasser, in demselben relativen Verhältnisse, wie zwischen borsaurem Wasser und Borfluorwasserstoffsäure in der oben angeführten Fluorborsäure. Dabei entstand die Frage: Kann diese Verbindung für sich existiren? Zur Ausmittelung dieser Frage löste ich 1 Atomgew. lufttrockner krystallisirter Borsäure, $3H_2O$, BO_3, und 3 Atomgew. geglühten Fluornatriums zusammen in siedendem Wasser auf und verdunstete die Lösung in gelinder Wärme, worauf dann beim Erkalten und nachher während fortdauernder freiwilliger Verdunstung die Verbindung in Krystallen anschofs, welche denen der vorhergehenden Salze ganz ähnlich waren, ohne dafs Fluornatrium oder Borsäure getrennt auskrystallisirten. Aber der Wassergehalt der Verbindung konnte leider nicht mit Bestimmtheit ausgemittelt werden, weil sich beim Schmelzen des Salzes Borsuperfluorid entwickelte. Das Salz besafs nicht die Eigenschaft, in warmer Luft zu verwittern. Die Krystalle gehörten dem rhomboidalen System an.

Im Uebrigen ist es bemerkenswerth, dafs Borate und Fluorüre der Gegenwart von Wasser zu bedürfen scheinen, um sich in Verbindung zu erhalten, und dafs sie im geschmolzenen Zustande durch die Krystallkraft beim Erkalten getrennt werden.

In Wasser aufgelöst, geben sie mit Salzen der Erden und Metalle Niederschläge, die sich in den meisten Fällen wieder auflösen, bis eine gewisse Quantität von dem Fällungsmittel hinzugekommen ist. Wird dann mehr Wasser hinzugesetzt, so löst sich das Gefällte wieder auf, aber gewöhnlich mit Zurücklassung einer kleinen Portion von abgeschiedenem Fluorür. Die Auflösung von $NaO, 2BO_3 + 6NaF_2$ fällt mit Chlorcalcium nur Fluorcalcium, erkennbar sowohl durch seine gelatinöse Beschaffenheit, als auch durch die Eigenschaft desselben, nach dem Waschen und Trocknen mit Schwefelsäure freie Fluorwasserstoffsäure zu entwickeln.

Ich schmolz Borax und Fluorcalcium in dem zur Bildung des Doppelsalzes erforderlichen Verhältnisse und mit einem kleinen Ueberschufs von Borax zusammen, pulverisirte das Glas und destillirte dasselbe in einer Glasretorte mit einer hinreichenden Menge concentrirter Schwefelsäure, wobei mit der Säure zugleich freie Borsäure überging. Das Glasgefäfs wurde nicht angegriffen. Die überdestillirte Säure wurde in einem Platintiegel mit verdünnter reiner Fluorwasserstoffsäure vermischt, in der Absicht, die Borsäure zu binden, und dann im Wasserbade zur Austreibung der Fluorwasserstoffsäure verdunstet; dann wurde sie in dem Tiegel mit umgekehrt aufgelegtem Deckel eine gute halbe Stunde lang über der Flamme einer Spirituslampe gekocht, wobei sich ein grofser Theil der Säure in Gestalt eines dicken Rauchs verflüchtigte. Die Säure wurde dann unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure erkalten gelassen. Sie hatte bei + 18° ein specifisches Gewicht von 1,5842. Von dieser Säure wurden 10,511 Grammen abgewogen, mit Wasser verdünnt und in einem gewogenen Platintiegel auf 75,175 Grammen frisch geglühten und pulverisirten Bleioxyds gegossen. Dann wurde das Gemisch in gelinder Wärme verdunstet, dabei von Zeit zu Zeit umgerührt, bis zur Trockne, und die Masse darauf in dem Tiegel geschmolzen. Sie wog nun 81,54 Gramme, und

hatte also 4,176 Gr. Wasser abgegeben. Sie hatte folglich in 100 Theilen bestanden aus

Borsuperfluorid	60,27
Wasser	39,73.

Aber von diesem Wasser war ein Theil Sauerstoff in der Borsäure und Wasserstoff in der Fluorwasserstoffsäure gewesen 1 Atom Borsuperfluorid wiegt 837,606, und dieses war, nach dem eben angegebenen relativen Verhältnisse, mit 544,41 Theilen Wasser verbunden, die, mit einer Abweichung von — 18,0, 5 Atomen Wasser entsprechen, welche 562,4 wiegen. Diese geringe Abweichung, welche sehr leicht ein Beobachtungsfehler seyn konnte, ergab sich bei der Prüfung als von einer sehr geringen Portion Schwefelsäure herrührend, die in der angewandten Fluorborsäure enthalten, aber so unbedeutend war, daſs ich eine Wiederholung des Versuchs für überflüssig hielt. Hieraus folgt also, daſs die Fluorborsäure, von 1,5842 specifischem Gewicht aus 1 Atom Borsäure, 3 Doppelatomen Fluorwasserstoffsäure, zu denen 3 Atome Wasser gegangen sind, und 2 Atomen Wasser besteht $= BO_3 + 3H_2F_2 + 2H_2O$. Es ist wahrscheinlich, daſs die concentrirte Säure, wenn sie in umgekehrter Ordnung bereitet wird, so daſs man sie mit Borsuperfluorid übersättigt, und den Ueberschuſs davon durch Kochen daraus austreibt, ein höheres specifisches Gewicht besitzt und nur 1 Atom Wasser enthält.

Das Resultat dieser Untersuchung besteht also darin, daſs Thénard's und Gay-Lussac's Fluorborsäure eine wasserhaltige Doppelsäure ist, zusammengesetzt aus 3 Aequivalenten Fluorwasserstoffsäure und 1 Aequivalent Borsäure, und daſs die Salze derselben von einer Verbindung zwischen einem Sauerstoffsalze und einem Haloidsalze ausgemacht werden. Dagegen ist die von mir beschriebene Borfluorwasserstoffsäure, welche entsteht, wenn die concentrirte Fluorwasserstoffsäure das Borsuperfluoridgas absorbirt, eine gepaarte Fluorwasserstoffsäure, deren Paarling

Borsuperfluorid ist, zusammengesetzt aus 1 Atom von jedem, und deren Salze keinen Sauerstoff enthalten, sondern aus 1 Atom Fluorür mit 1 Atom Borsuperfluorid verbunden bestehen. Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist auf dieselbe Weise eine gepaarte Fluorwasserstoffsäure, deren Paarling Kieselsuperfluorid ist, aber sie besteht aus 3 Atomen Fluorwasserstoffsäure und 2 Atomen Kieselsuperfluorid.

Die Wechselwirthschaft;

von *J. Liebig.*

Die genauesten Untersuchungen der thierischen Körper haben dargethan, dafs das Blut, die Knochen, die Haare etc., so wie alle Organe, eine gewisse Anzahl von Mineralsubstanzen enthalten, mit deren Ausschlufs in der Nahrung, ihre Bildung nicht stattfindet.

Das Blut enthält Kali und Natron so wie Verbindungen dieser Basen mit Phosphorsäure, die Galle ist reich an Alkalien, die Substanz der Muskeln enthält eine gewisse Menge Schwefel, das Blutroth enthält Eisen, der Hauptbestandtheil der Knochen ist phosphorsaurer Kalk, die Nerven- und Gehirnsubstanz enthält Phosphorsäure und phosphorsaure Alkalien, der Magensaft enthält freie Salzsäure.

Wir wissen, dafs die freie Salzsäure des Magensaftes, dafs ein Theil des Natrons im Blute, vom Kochsalz stammt, dafs wir der Verdauung, dem Leben eine Grenze, durch den blofsen Ausschlufs von Kochsalz setzen.

Geben wir einer jungen Taube Weizenkörner (Chosset, Bericht an die Academie in Paris, Juni 1842) zur Nahrung, in denen der Hauptbestandtheil ihrer Knochen, der phosphorsaure Kalk fehlt, so sehen wir, wenn sie gehindert ist, den ihr nothwendigen Kalk sich anderwärts zu verschaffen, dafs ihre Kno-

chen immer dünner und zerbrechlich werden, dafs bei fortgesetzter Entziehung dieser Mineralsubstanz der Tod eintritt. Schliessen wir den kohlensauren Kalk in der Nahrung der Vögel aus, so legen sie Eier, denen die harte schützende Schale fehlt.

Geben wir einer Kuh einen Ueberflufs von Knollen und Wurzeln, wie Kartoffeln und Runkelrüben, zur Nahrung, welche phosphorsaure Bittererde aber nur Spuren von Kalk enthalten; so mufs für sie der nämliche Fall wie für die junge Taube eintreten. Wenn wir jeden Tag der Kuh in der Milch eine gewisse Menge phosphorsauren Kalk hinwegnehmen, ohne ihr in der Nahrung einen Ersatz dafür zu gewähren, so mufs dieser Kalk von ihren Knochen genommen werden, welche nach und nach ihre Stärke und Festigkeit verlieren und das Gewicht ihres Körpers zuletzt nicht mehr zu tragen vermögen.

Fügen wir der Nahrung der Taube, Gerstenkörner oder Erbsen, oder der Nahrung der Kuh Gerstenstroh oder Klee hinzu, welche reich sind an Kalksalzen, so erhält sich die Gesundheit des Thieres *).

Die Menschen und Thiere empfangen ihr Blut und die Bestandtheile ihrer Leiber von der Pflanzenwelt, und eine unergründliche Weisheit hat die Einrichtung getroffen, dafs das Leben und Gedeihen der Pflanze auf engste geknüpft ist an die Aufnahme der nemlichen Mineralsubstanzen, welche für die Entwickelung des thierischen Organismus unentbehrlich sind; ohne diese anorganischen Stoffe, die wir als Bestandtheile ihrer Asche

---

*) Die Arbeiter in den Bergwerken Südamerikas, deren tägliches Geschäft (das schwerste vielleicht in der Welt) darin besteht, eine Last Erz, ein Gewicht von 180 — 200 Pfd., aus einer Tiefe von 450 Fufs, auf ihren Schultern zu Tage zu fördern, leben nur von Brod und Bohnen, sie würden das Brod allein zur Nahrung vorziehen, allein ihre Herren, welche gefunden haben, dafs sie mit Brod nicht so stark arbeiten können, behandlen sie wie Pferde und zwingen sie die Bohnen zu essen (Darwin, Journal of resarsches p. 324.), die Bohnen sind aber verhältnifsmäfsig an Knochenerde weit reicher wie das Brod.

kennen, kann die Bildung des Keims, des Blatts, der Blüthe und Frucht nicht gedacht werden.

Der Gehalt der Culturpflanzen an den zur Ernährung der Thiere dienenden Bestandtheilen ist aufserordentlich ungleich.

Die Knollen und Wurzelgewächse stehen in ihrem chemischen Gehalte einander weit näher, als den Samen; die letzteren haben stets eine ähnliche Zusammensetzung.

Die Kartoffeln z. B. enthalten 75 bis 77 pCt. Wasser und 23 bis 25 pCt. feste Substanz. Wir sind im Stande, durch einen mechanischen Prozefs die letztere zu zerlegen in 18 bis 19 Theile Amylon und in 3 bis 4 Theile trockener stärkmehlartiger Faser. Man sieht leicht, dafs diese beiden zusammengenommen, beinahe so viel wiegen wie die trocknen Kartoffeln selbst. Die fehlenden zwei Procente bestehen aus Salzen und der schwefel- und stickstoffhaltigen Substanz, die wir als Albumin kennen.

Die Runkelrüben enthalten 88 bis 90 pCt. Wasser. Fünfundzwanzig Theile trockner Rüben enthalten sehr nahe die nemlichen Elemente wie 25 Theile trockner Kartoffeln. Wir haben darin 18 bis 19 Theile Zucker und 3 bis 4 Theile Zellgewebe; die fehlenden zwei Procente bestehen zur Hälfte aus Salzen, der Rest ist Albumin.

Die weifsen Rüben enthalten 90 bis 92 Theile Wasser. Drei bis fünfundzwanzig Theile trockner Rüben enthalten 18 bis 19 Th. Pectin mit sehr wenig Zuker, 3 bis 4 Th. Zellgewebe und 2 Th. an Salzen und Albumin. Zucker, Amylon und Pectin enthalten keinen Stickstoff, sie sind in den Pflanzen frei vorhanden, nie mit Salzen oder alkalischen Basen verbunden, es sind diefs Verbindungen, welche aus dem Kohlenstoff der Kohlensäure und den Bestandtheilen des Wassers gebildet worden sind, deren Elemente in der Kartoffelpflanze die Form von Amylon, in der Runkelrübe die Form von Zucker, in der weifsen Rübe die Form von Pectin angenommen haben.

In den Samen der Getreidepflanzen haben wir als schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheil *Pflanzenfibrin*, in den Erbsen, Bohnen, Linsen, *Casein*, in den Samen der Oelpflanzen, *Albumin* und eine dem Casein sehr ähnliche Materie.

Das Pflanzenfibrin der Getreidesamen ist begleitet von Amylon, der nemliche Körper ist ein Bestandtheil der Samenlappen der Leguminosen; in den Oelsamen ist das Amylon vertreten durch einen andern stickstofffreien öl-, butter- oder wachsartigen Bestandtheil.

Es ist einleuchtend, dafs wir je nach den Zwecken der Cultur, je nach den Bestandtheilen, die wir zu erzielen beabsichtigen, den Pflanzen die Bedingungen darbieten müssen, die zu ihrer Erzeugung nothwendig sind. Für den Zucker oder das Amylon bedürfen wir der Zufuhr anderer Stoffe, wie für die schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile.

Geben wir der Kartoffel, der Rübenpflanze, die nothwendigen Bestandtheile ihrer Blätter, der Organe nämlich, welche zur Aufsaugung und Assimilation der Kohlensäure bestimmt sind, so werden wir damit die Bedingungen der Amylon und Zuckerbildung erfüllen.

Der Saft aller an Zucker, an Amylon reichen Vegetabilien, der meisten Holzpflanzen, ist reich an Kali, Natron oder an alkalischen Erden. Diese Alkalien und alkalischen Erden können nicht als zufällige Bestandtheile angesehen werden, wir müssen voraussetzen, dafs sie zu gewissen Zwecken in dem Organismus der Pflanze dienen, dafs sie zur Bildung gewisser Verbindungen durchaus nothwendig sind. Es ist erwähnt worden, dafs sie in den Pflanzen mit organischen Säuren verbunden sind, welche einzelne Pflanzengattungen insofern characterisiren, als sie niemals darin fehlen. Die organischen Säuren selbst müssen in dem Organismus der Pflanze gewisse Lebensfunktionen vermitteln. Wenn man sich nun erinnert, dafs die unreifen Früchte, die Weintrauben z. B., des grofsen Säuregehaltes wegen, nicht geniefsbar sind, dafs diese Früchte

im Sonnenlichte sich ganz so verhalten wie die Blätter, insofern sie nemlich das Vermögen besitzen Kohlensäure aufzunehmen und Sauerstoff auszugeben (de Saussure), dafs mit der Abnahme der Säure die Zunahme an Zucker erfolgt, so läfst sich kaum der Gedanke zurückweisen, dafs der Kohlenstoff der organischen Säure in der unreifen Frucht, zu einem Bestandtheil des Zuckers in der gereiften wird, dafs also durch ein Austreten von Sauerstoff unter Hinzutreten der Bestandtheile des Wassers, die Säure übergeht in Zucker.

Die Weinsäure in den Weintrauben, die Citronensäure in den Kirschen und Johannisbeeren, die Aepfelsäure in den Sommeräpfeln welche auf den Bäumen reifen, wären hiernach die Zwischenglieder des Ueberganges der Kohlensäure in Zucker, beim Mangel an der geeigneten Temperatur und der Einwirkung des Sonnenlichtes würden sie die hiezu nöthigen Veränderungen nicht erleiden.

Wir sehen nun in den Früchten des Vogelbeerbaums auf die Weinsäure, die Aepfelsäure, auf die sauerstoffreichere Säure die an Sauerstoff ärmere folgen, wir sehen die Aepfelsäure in den Beeren nach und nach beinahe gänzlich verschwinden, und finden an ihrer Stelle Gummi und Schleim, die vorher darin fehlten, und eben so viel Gründe wie wir für den Uebergang des Kohlenstoffs der Weinsäure zu einem Bestandtheile der auf sie folgenden Aepfelsäure haben, an dem wohl schwerlich jemand zweifelt, genau so viel haben wir für den Uebergang dieser Säuren in Zucker. Die Meinung, dafs eine Pflanze Kohlensäure assimilire, dafs diese Kohlensäure in ihrem Organismus die Form von Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure lediglich deshalb annehmen soll, um als letzter Zweck wieder in Kohlensäure zurückverwandelt zu werden, diese Meinung kann vernünftiger Weise nicht gehegt werden.

Wenn diese Ansicht in Beziehung auf den Antheil, den die organischen Säuren an der Bildung des Zuckers nehmen, sich

bestätigt, so mufs sie für die Bildung aller andern ihm ähnlich zusammengesetzten stickstofffreien Materien gleiche Geltung haben, die Bildung des Amylons, des Pectins und Gummis, erfolgt also hiernach nicht unmittelbar, nicht sprungweise aus dem Kohlenstoff der Kohlensäure und den Bestandtheilen des Wassers, sondern es findet ein allmäliger Uebergang statt, in Folge der Erzeugung von Verbindungen, die immer ärmer an Sauerstoff und immer reicher an Wasserstoff werden. Die Bildung des Terpentinöls kann ohne die Entstehung von analogen Zwischengliedern nicht gedacht werden.

Wenn aber die sauerstoffreichen organischen Verbindungen, die *Säuren*, die Entstehung der sauerstoffärmeren, des *Zuckers*, des *Amylon* etc. *vermitteln*, so ist klar, dafs in den Kulturpflanzen, in denen die Säuren nur selten frei, sondern meistens in der Form von Salzen vorhanden sind, die Alkalien und alkalischen Basen, als die Bedingungen angesehen werden müssen zur Entstehung ihrer stickstofffreien Bestandtheile. Ohne die Gegenwart dieser Basen kann sich vielleicht eine organische Säure, allein ohne die Säure kann sich im Organismus dieser Pflanzen kein Zucker, kein Amylon, kein Gummi und Pectin bilden. In den Früchten und Samen, in welchen die organischen Säuren frei, d. h. nicht als Salze enthalten sind, wie die Citronsäure in den Citronen, die Oxalsäure in den Kichererbsen, bildet sich kein Zucker. Nur in den Pflanzen entsteht Zucker, Gummi, Amylon, in denen die Säuren sich vereinigt finden mit Basen, in welchen sich lösliche Salze dieser Basen befinden.

Gleichgültig welchen Werth man dieser Ansicht über den Antheil, den die alkalischen Basen an dem Lebensprozefs der Vegetabilien nehmen, beilegen will, die bestimmte Thatsache, dafs in den sich entwickelnden jungen Trieben, Blättern und Knospen, in den Theilen der Pflanzen also, in welchen das Assimilationsvermögen in gröfster Intensität wahrgenommen wird, dafs in diesen der Gehalt an alkalischen Basen am stärksten ist,

dafs die an Zucker und an Amylon reichsten Gewächse, nicht minder ausgezeichnet sind durch ihren Gehalt an alkalischen Basen und organischen Säuren, diese Erfahrung kann dieser Vorstellung wegen, für die Landwirthschaft ihre Bedeutung nicht verlieren.

Wenn wir Zucker und Amylon begleitet finden von Salzen, die durch organische Säuren gebildet sind, wenn die Erfahrung vorliegt, dafs mit dem Mangel an den alkalischen Basen die ganze Entwickelung der Pflanze, die Bildung des Zuckers, Amylons, der Holzfaser eingeschränkt, dafs mit ihrer Zufuhr ihr üppiges Gedeihen befördert wird, so ist klar, dafs wir in der Cultur, wenn ein Maximum an Ertrag erzielt werden soll, bei allem Ueberflufs an Kohlensäure und Humus den vorgesetzten Zweck nicht erreichen, wenn wir die Alkalien als die Hauptbedingungen des Uebergangs der Kohlensäure in Zucker und Amylon, gleichgültig in welcher Weise sie hierbei mitwirken, nicht in reichlicher Menge und in dem zur Aufnahme geeigneten Zustand den Pflanzen darbieten.

Oxalsäure, Weinsäure, Citronsäure, Aepfelsäure, Flechtensäure etc. sind in dem Organismus der Pflanze erzeugt, ihr Kohlenstoff stammt von der Kohlensäure her.

Wir finden diese Säuren in den Gewächsen, verbunden mit Kali, mit Kalk, mit Bittererde zu Salzen, deren kleinste Theilchen sich selbst überlassen, ihren eignen Anziehungen folgen, diefs zeigt sich in ihrer Krystallisirbarkeit.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dafs diesen Verbindungen der Character des organischen Lebens noch nicht zukommt, eben weil die, beobachtbar in ihnen thätige, Kraft nicht die Lebenskraft sondern die Cohäsionskraft ist. Ganz dasselbe mufs von dem Zucker angenommen werden, welcher ebenfalls krystallisirbar ist.

Wir müssen voraussetzen, dafs die kleinsten Theilchen der Produkte, welche aus der Kohlensäure gebildet worden sind,

der in der lebendigen Pflanze auf sie einwirkenden Thätigkeit sich ebenso unterordnen wie die kleinsten Theilchen der Kohlensäure selbst, dafs also der Kohlenstoff der Oxalsäure, Weinsäure etc. die Fähigkeit besitzen mufs, zu einem Bestandtheil eines mit Lebenskraft begabten Organs überzugehen.

In den organischen Säuren läfst sich dieser Uebergang mit Leichtigkeit verfolgen.

Denken wir uns, dafs 12 Aeq. Kohlensäure, bei Gegenwart einer Basis und durch Einwirkung des Lichtes, in Folge der auf ihre Elemente einwirkenden Lebenskraft, den vierten Theil ihres Sauerstoffgehaltes verlieren, so haben wir Oxalsäure. Diese Säure kann im wasserfreien Zustande gedacht, auf keine andere Weise aus Kohlensäure erzeugt worden seyn.

$$C_{12}O_{24} - O_6 = C_{12}O_{18} = 6 \text{ Aeq. wasserfreie Oxalsäure.}$$

Die Oxalsäure existirt nicht im wasserfreien Zustande. Als Oxalsäure-Hydrat enthält sie 1 Aeq. Wasser, das Kali-, Kalk- und Magnesiasalz enthalten ebenfalls Wasser. Das Oxalsäure-Hydrat besteht aus:

$$C_{12}O_{18} + H_{12}O_6 = C_{12}H_{12}O_{24} = 6 \text{ Aeq. Oxalsäure-Hydrat.}$$

Man beobachtet leicht, dafs Kohlensäure und Oxalsäure-Hydrat eine gleiche Menge Sauerstoff enthalten. Wir können uns deshalb Oxalsäure-Hydrat entstanden denken aus Kohlensäure, in deren Zusammensetzung eine gewisse Menge Wasserstoff aufgenommen worden ist.

Wenn durch die fortdauernde Einwirkung der nämlichen Thätigkeiten aus der Oxalsäure neue Quantitäten Sauerstoff ausgeschieden werden, so haben wir Weinsäure oder Aepfelsäure. Durch Austreten von 9 Aeq. Sauerstoff entsteht Weinsäure, wenn 12 Aeq. Sauerstoff abgeschieden werden haben wir Aepfelsäure.

Oxalsäure-Hydrat $C_{12}H_{12}O_{24} - O_9 = C_{12}H_{12}O_{15} = 3$ Aeq. Weinsäure.

„ „ $C_{12}H_{12}O_{24} - O_{12} = C_{12}H_{12}O_{12} = 3$ Aeq. Aepfelsäure.

Durch ein einfaches Austreten von Wasser aus den Elementen der Aepfelsäure entsteht Citronsäure, wir wissen, dafs

wir durch den blofsen Einflufs der Wärme aus Citronsäure — *Aconitsäure*, aus Aepfelsäure — *Flechtensäure* und *Maleinsäure* hervorzubringen vermögen.

Aepfelsäure $C_{12}H_{12}O_{12} - H_2O = C_{12}H_{10}O_{11}$ = 3 Aeq. Citronsäure

» $C_{12}H_{12}O_{12} - 3H_2O = C_{12}H_6O_9$ = 3 Aeq. Flechtensäure.

Wir können nun die Weinsäure, Citronsäure, Aepfelsäure betrachten als Verbindungen von Oxalsäure mit Zucker, mit Gummi, mit Holzfaser, oder den Elementen derselben:

Weinsäure — Oxalsäure — trockner Traubenzucker.

$$2\,(C_{12}H_{12}O_{15}) = C_{12}O_{18} + C_{12}H_{24}O_{12}$$

in der Art also, dafs durch Hinzutreten neuer Quantitäten Wasserstoff, alle diese Säuren zur Bildung von Zucker, Amylon, Gummi dienen können; bei diesem Uebergang müssen, wie sich von selbst versteht, die Alkalien, die mit den Säuren verbunden waren, wieder frei werden; sie müssen die Fähigkeit erlangen, dieselbe Rolle aufs Neue zu spielen. Es ist hiernach denkbar, dafs ein Aequivalent Alkali dazu dienen kann, um 10, 20 bis 100 Aequivalente Kohlenstoff zu einem Bestandtheil der Pflanze übergehen zu machen, nur in der Zeit mufs die Quantität der vorhandenen Basis einen Unterschied bewirken.

Wenn eine perennirende immergrüne Pflanze, durch Hülfe einer gegebenen Quantität Kali, eine gewisse Quantität Kohlenstoff in irgend einer Form, während der Dauer des ganzen Jahres assimilirt, so mufs, um dieselbe Quantität in dem vierten Theil der Zeit in die Pflanze übergehen zu machen, einem Sommergewächs viermal soviel Kali zugeführt werden.

Gay-Lussac beobachtete zuerst, dafs Oxalsäure, Weinsäure, Citronsäure, Zucker, Holzfaser etc. durch Berührung mit Alkali in einer höheren Temperatur wieder zurückgeführt werden in Kohlensäure.

Diese Zersetzungsweise ist gerade der umgekehrte Procefs, der in den Pflanzen vor sich geht. In dem letzteren treten zur Kohlenstoffverbindung, zur Kohlensäure die Elemente des Was-

sers, es entsteht Oxalsäure, Weinsäure etc. *in Folge einer Abscheidung von Sauerstoff.*

In dem genannten chemischen Procefs treten zu den Elementen der Oxalsäure, Weinsäure etc. die Elemente des vorhandenen Wassers, sie werden in Kohlensäure zurückgeführt *in Folge einer Abscheidung von Wasserstoff.*

Ohne alle Gasentwickelung spaltet sich bei Gegenwart eines Alkali's, die Weinsäure und Citronsäure schon bei einer Temperatur von 200 Graden in Oxalsäure, während ihre andern Elemente zu Essigsäure zusammentreten. Die wasserfreie Essigsäure enthält aber Kohlenstoff und die Bestandtheile des Wassers genau in dem nämlichen relativen Verhältnifs wie die Holzfaser, (Peligot) die unter ganz ähnlichen Bedingungen in der That auch Essigsäure liefert.

Diese Zersetzungsweise hat einen ausgezeichneten französischen Chemiker dahin geführt, fertig gebildete Oxalsäure in der Weinsäure anzunehmen; jedenfalls sind ihre Elemente darin neben denen eines zweiten Körpers zugegen, welcher wie Zucker, Gummi und Holzfaser, als eine Verbindung von Kohlenstoff mit Wasser betrachtet werden kann.

Ein jeder Theil und Bestandtheil des Thierkörpers stammt von den Pflanzen ab. Durch den Organismus der Pflanzen werden die Verbindungen gebildet, welche zur Blutbildung dienen, es kann keinem Zweifel unterliegen, dafs in den zur Ernährung dienenden Theilen der Pflanzen, nicht blos ein oder zwei, sondern alle Bestandtheile des Blutes zugegen seyn müssen.

Wir können uns nicht denken, dafs in dem Körper eines Thieres Blut, in dem Körper einer Kuh Milch gebildet werden kann, wenn in ihrer Nahrung ein einziger von den Bestandtheilen fehlt, welche als gleichnothwendige Bedingungen zur Unterhaltung aller Lebensfunktionen angesehen werden müssen.

Die schwefel- und stickstoffhaltigen Stoffe sowohl, wie die Alkalien und phosphorsauren Salze sind Blutbestandtheile, der

Uebergang der ersteren in Blut kann nicht gedacht werden, ohne die Gegenwart oder Mitwirkung der andern.

Die Fähigkeit eines Pflanzentheils das Leben eines Thieres zu erhalten, seine Blut- und Fleischmasse zu vermehren, steht hiernach in gradem Verhältnifs zu seinem Gehalt an den organischen Blutbestandtheilen und der zu ihrem Uebergange in Blut nothwendigen Menge an Alkalien, phosphorsauren Salzen und Chlormetallen (Kochsalz oder Chlorkalium).

Es ist gewifs in hohem Grade merkwürdig und für die Agrikultur bedeutungsvoll, dafs die schwefel- und stickstoffhaltigen Pflanzenstoffe, die wir als organische Blutbestandtheile bezeichnet haben, in allen Pflanzentheilen, wo sie vorkommen, stets begleitet sind von Alkalien und phosphorsauren Salzen.

Der Saft der Kartoffeln, der Runkelrüben enthält das vegetabilische Albumin, begleitet von Salzen mit alkalischen Basen und löslicher phosphorsaurer Bittererde, in den Samen der Erbsen, Linsen, Bohnen, dem Samen der Getreidearten haben wir phosphorsaure Alkalien und Erdsalze.

Die Samen und Früchte, welche am reichsten sind an den organischen Blutbestandtheilen, enthalten auch die anorganischen, die Alkalien und phosphorsauren Salze, in überwiegender Menge, und in den andern, wie in Kartoffeln und Wurzelgewächsen, die verhältnifsmäfsig so arm sind an den ersteren, sind auch die andern in weit geringerer Menge zugegen.

Das gleichzeitige Vorkommen beider Klassen von Verbindungen ist so constant, dafs ein inniger Zusammenhang nicht verkannt werden kann. Es ist aufserordentlich wahrscheinlich, dafs die Entstehung und Bildung der organischen Blutbestandtheile in dem Organismus der Pflanze aufs engste an die Gegenwart der Alkalien und phosphorsauren Salze geknüpft ist.

Wir müssen voraussetzen, dafs auch mit der reichlichsten Zufuhr an Kohlensäure, Ammoniak und der schwefelsauren Salze, welche den Schwefel liefern, die organischen Blutbestandtheile

sich in der zu ihrem Uebergange in Blut geeigneten Form nicht bilden werden, wenn es an Alkalien und phosphorsauren Salzen fehlt, die wir als constante Begleiter derselben finden.

Aber auch angenommen, sie seyen in dem Organismus der Pflanze auch ohne Mitwirkung dieser Materien erzeugbar, so würden sie im Körper des Thieres weder in Blut noch in Fleisch überzugehen vermögen, wenn sie (die mineralischen Blutbestandtheile) in dem Pflanzentheil fehlen, der zur Nahrung gegeben wird.

Von allen theoretischen Betrachtungen abgesehen, mufs der rationelle Landwirth also in Beziehung auf den Zweck, den er zu erreichen strebt, genau so verfahren, wie wenn von der Gegenwart der unorganischen Blutbestandtheile (der phosphorsauren Salze und der Alkalien) die Produktion der organischen abhängig wäre; er mufs seinen Pflanzen alle zur Bildung der Blätter, Stengel und Samen nothwendigen Bestandtheile geben, und wenn er auf seinen Feldern ein Maximum von Blut und Fleisch erzielen will, so mufs er diejenigen Bestandtheile derselben in reichlicherer Menge zuführen, welche die Atmosphäre nicht liefern kann.

Amylon, Zucker, Gummi enthalten Kohlenstoff, und die Elemente des Wassers, sie finden sich nie mit Alkalien vereinigt, sie enthalten keine phosphorsauren Salze. Wir können uns denken, dafs in zwei Spielarten derselben Pflanze, bei Zufuhr einer gleichen Menge der mineralischen Nahrungsstoffe, sich sehr ungleiche Mengen von Amylon oder Zucker bilden, dafs wir von zwei gleichen Flächen auf völlig gleiche Weise vorbereitetes Land von zwei Spielarten Gerste, von der einen die Hälfte oder das doppelte Gewicht mehr Samen, wie von der andern erndten, allein dieser Mehrertrag kann nur auf ihre stickstofffreien und nicht auf ihre schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile bezogen werden; für eine gleiche, dem Boden zugeführte und in die Pflanze übergegangene Menge der anorganischen Blutbestandtheile mufs in den Samen eine ihnen entspre-

chende Menge der organischen gebildet werden, in der einen kann im Ganzen nicht mehr davon wie in der andern vorhanden seyn.

Nur wenn die eine Pflanze in der gegebenen Zeit weniger Stickstoff zugeführt erhält, wird sich eine Verschiedenheit herausstellen; beim Mangel an Ammoniak wird eine entsprechende Menge der anorganischen Blutbestandtheile keine Verwendung finden.

Von zwei verschiedenen Pflanzengattungen, die wir auf einem Felde von gleicher Beschaffenheit cultiviren, wird diejenige dem Boden die gröfste Menge anorganischer Blutbestandtheile (phosphorsaure Salze) entziehen, in deren Organismus die gröfste Menge an organischen Blutbestandtheilen (schwefel- und stickstoffhaltige Verbindungen) erzeugt wird.

Die eine Pflanze wird den Boden daran erschöpfen, während er unter gleichen Bedingungen bei dem Anbau der andern, die ihm eine kleinere Menge phosphorsaurer Salze entzog, für eine dritte Pflanzengattung noch fruchtbar bleibt.

Daher kommt es denn, dafs mit der Ausbildung gewisser Pflanzentheile, welche, wie die Samen, alle andern in ihrem Gehalte an organischen Blutbestandtheilen bei weitem übertreffen, der Boden weit mehr an phosphorsauren Salzen verliert und daran erschöpft wird, als durch die Kultur der krautartigen Pflanzen, oder von Knollen- und Wurzelgewächsen, die verhältnifsmäfsig sehr wenig davon enthalten.

Es ist ferner klar, dafs zwei Pflanzen, die in gleichen Zeiten einerlei Mengen der nämlichen Bestandtheile bedürfen, wenn sie neben einander auf dem nämlichen Boden wachsen, sich in die Bestandtheile des Bodens theilen werden. Was die eine davon in ihren Organismus aufnimmt, kann von der andern nicht verwendet werden.

Enthält der Boden auf einem begrenzten Raume (Oberfläche und Tiefe) nicht mehr an diesen anorganischen Nahrungsstoffen als zehn Pflanzen zu ihrer vollkommenen Entwickelung bedürfen,

so werden zwanzig Exemplare derselben Pflanzen, auf der nämlichen Oberfläche gebaut nur ihre halbe Ausbildung erreichen; in der Anzahl ihrer Blätter, Stärke der Halme und Anzahl der Körner mufs sich ein Unterschied ergeben.

Zwei Pflanzen derselben Art müssen sich gegenseitig schaden, wenn sie in einer gewissen Nähe wachsend, weniger von den ihnen nothwendigen Nahrungsstoffen im Boden, oder in der Atmosphäre die sie umgiebt, vorfinden, als sie zu ihrer vollendeten Ausbildung bedürfen. Keine Pflanze wirkt in dieser Weise nachtheiliger auf eine Weizenpflanze, als eine zweite Weizenpflanze, keine mehr auf eine Kartoffelpflanze, als eine Kartoffelpflanze. Wir finden in der That, dafs die Culturpflanzen an dem Rande der Aecker, an Stärke, an Anzahl und Reichhaltigkeit der Samen und Knollen, die in der Mitte wachsenden bei weitem übertreffen.

Derselbe Fall mufs sich aber in ganz gleicher Weise wiederholen, wenn wir die nämliche Pflanze, anstatt nebeneinander, mehrere Jahre hintereinander auf demselben Boden cultiviren. Nehmen wir an, der Boden enthalte eine für 1000 Erndten Weizen genügende Menge von kieselsauren und phosphorsauren Salzen, so wird er nach 1000 Jahren völlig unfruchtbar für dieselbe Pflanzengattung seyn. Denken wir uns die Oberfläche dieses Feldes bis zu der Tiefe hinweggenommen, in welcher die Pflanzen der früheren Erndten wurzelten, machen wir die Oberfläche zum Untergrund und den Untergrund zur Oberfläche, so haben wir eine neue Oberfläche, die, weit weniger erschöpft, uns wieder eine Reihe von Erndten verbürgt, allein auch dieser Zustand der Fruchtbarkeit hat eine Grenze.

Je weniger reich der Boden an diesen, den Pflanzen so unentbehrlichen mineralischen Nahrungsstoffen ist, desto früher wird der Zeitpunkt der Erschöpfung eintreten; es ist aber klar, dafs wir ihn in den ursprünglichen Zustand der Fruchtbarkeit zurückversetzen, wenn wir die frühere Zusammensetzung wieder

herstellen, wenn wir ihm also die Bestandtheile wiedergeben, die wir in den Pflanzen geerndtet und hinweggenommen hatten.

Zwei Pflanzen werden neben oder hinter einander cultivirt werden können, wenn sie ungleiche Mengen der nämlichen Bestandtheile in ungleichen Zeiten bedürfen, sie werden sich nicht einander schaden, und aufs Ueppigste nebeneinander gedeihen, wenn sie zu ihrer Entwickelung *verschiedenartiger* Bodenbestandtheile bedürfen.

Die Versuche von de Saussure und vielen andern Naturforschern haben dargethan, dafs die Samen von *Vicia Faba*, von *Phaseolus vulgaris*, von Erbsen und Gartenkresse (*Lepidium sativum*) in feuchtem Sande, in feuchterhaltenen Pferdehaaren keimen und bis zu einem gewissen Grade sich entwickeln; wenn aber die in den Samen enthaltenen Mineralsubstanzen zur weiteren Ausbildung nicht mehr hinreichen, so fangen sie an zu schmachten, sie blühen zuweilen, setzen aber niemals Samen an.

Wiegmann und Polstorf liefsen in einem weifsen mit Königswasser ausgekochten, und von der Säure durch sorgfältiges Waschen befreiten Sande *) Pflanzen verschiedener Gattungen vegetiren; Gerste und Hafer, die in diesem Sande wuchsen, erreichten bei gehöriger Befeuchtung mit ammoniakfreiem Wasser, eine Höhe von 1½ Fufs, sie kamen zur Blüthe, setzten aber keinen Samen an und welkten nach der Blüthe ab. *Vicia sativa* erreichte eine Höhe von 10 Zoll, blühte, setzte Schoten an, allein sie enthielten keinen Samen.

Taback in diesen Sand gesäet, entwickelt sich ganz normal,

---

*) Dieser Sand enthielt in 1000 Theilen:

979,00 Kieselerde,
3,20 Kali,
8,76 Thonerde,
3,15 Eisenoxyd,
4,84 Kalk,
0,09 Bittererde.

Siehe Preisschrift Seite 28.

allein vom Junius bis October erreichten die Pflänzchen nur die Höhe von 5 Zoll; sie erhielten nur vier Blätter, keinen Stengel.

Es ergab sich aus der Untersuchung der Asche dieser Pflanzen, so wie aus der Analyse der Samen, dafs der an sich so unfruchtbare Sand, so wenig er auch an Kali und löslichen Bestandtheilen enthielt, nichts desto weniger eine gewisse Menge davon an sie abgegeben hatte, von denen die Entwickelung der Halme und Blätter abhängig war, allein diese Pflanzen konnten nicht zum Samentragen kommen, weil es offenbar an den zur Bildung der Samenbestandtheile nöthigen Stoffen gänzlich fehlte.

In der Asche der in diesem Sande gewachsenen Pflanzen liefs sich in den meisten die Gegenwart von Phosphorsäure nachweisen, allein sie entsprach nur der Menge derselben, welche dem Boden in dem Samen zugeführt worden war. In der Asche der Tabackspflanze, deren Samen bekanntlich so klein sind, dafs ihr Phosphorsäure-Gehalt für die Aufsuchung verschwindet, liefs sich keine Spur davon entdecken.

Was die Theorie in Hinsicht auf die Ursache der Unfruchtbarkeit dieses Sandes mit Bestimmtheit vorhersagte, ist durch Wiegmann und Polstorf zur Evidenz dargethan worden. Sie nahmen den nämlichen Sand und bereiteten sich durch Zusatz von lauter künstlich in einem Laboratorium bereiteten Salzen einen künstlichen Boden, damit, sie säeten in diesen Boden die nämlichen Pflanzen, und sahen sie darin aufs Üppigste gedeihen. Der Taback bekam einen über drei Fufs hohen Stengel und viele Blätter, am 25. Junius fing er an zu blühen und setzte gegen den 10. August Samen an, von denen am 8. September reife Samenkapseln mit vollkommenen Samen genommen wurden.

In einer ganz gleichen Weise, entwickelte sich die Gerste, der Hafer, das Heidekorn, der Klee, sie alle wuchsen freudig, blühten und lieferten reifen und vollkommnen Samen.

Es ist vollkommen gewifs, dafs das Gedeihen dieser Ge-

wächse in dem vorher ganz unfruchtbaren Sande abhängig war, von den zugesetzten Salzen; die für alle gleiche Fruchtbarkeit wurde diesem künstlichen Boden gegeben durch den Zusatz gewisser Substanzen, deren Gegenwart sich in der ausgebildeten Pflanze, in dem Stengel, den Blättern, den Samen nachweisen läfst, deren Vorhandenseyn im Boden und in den Gewächsen ihre Nothwendigkeit für das Leben der Pflanze aufser Zweifel setzt.

Wir sind also im Stande den unfruchtbarsten Boden in den Zustand der gröfsten Fruchtbarkeit für jede Pflanzengattung zu versetzen, wenn wir ihm die Bestandtheile geben, welche sie zu ihrer Entwickelung bedürfen. Es würde zwar weder die Arbeit noch die Kosten lohnen, einen völlig unfruchtbaren Sand nach diesen Principien fruchtbar zu machen, allein auf unsere gewöhnlichen Ackererden angewandt, die an sich schon viele dieser Bestandtheile enthalten, genügt es die fehlenden zu ersetzen, diejenigen zu vermehren, welche in zu kleiner Menge vorhanden sind, und dem Boden durch die Kunst des Ackerbaus die physikalische Beschaffenheit zu geben, welche ihn für Feuchtigkeit und Luft zugänglich machen, und den Pflanzen gestatten, sich diese Bodenbestandtheile anzueignen.

Die verschiedenen Pflanzengattungen bedürfen zu ihrem Wachsthum und vollkommnen Ausbildung entweder die nämlichen unorganischen Nahrungsstoffe, aber in ungleicher Menge, oder in ungleichen Zeiten, oder sie bedürfen verschiedener Mineralsubstanzen. Auf der Verschiedenheit der zu ihrer Entwicklung nöthigen Nahrungsstoffe, welche der Boden darbieten mufs, beruht es, dafs manche Pflanzengattungen nebeneinander wachsend sich gegenseitig in ihrer Entwickelung hemmen, dafs andere hingegen üppig nebeneinander gedeihen.

Vergleichen wir in der That die Bestandtheile der Asche der nämlichen Pflanze, die auf verschiedenem Boden sich entwickelt hat, so finden wir nur sehr geringe Verschiedenheiten in ihrer Zusammensetzung. In dem Stroh der Gramineen haben

wir als nie wechselnden Bestandtheil Kieselsäure und Kali, in ihrem Samen phosphorsaures Kali und phosphorsaure Bittererde. In dem Erbsenstroh, in dem Klee findet sich eine reichliche Menge Kalk. Wir wissen ferner, daſs in gewissen Pflanzengattungen das Kali durch Natron, der Kalk vertreten werden kann durch Bittererde.

Aus den Untersuchungen Boussingault's (Ann. d. ch. et de phys. 3. Serie T. 1. p. 242) geht ferner hervor, daſs auf einer gleichen Fläche (4 Morgen) des nämlichen Feldes einmal gedüngt, in 5 hintereinanderfolgenden Erndten dem Boden entzogen werden:

		Bodenbestandtheile
1. Jahr von einer Erndte	Kartoffeln (Knollen ohne Kraut)	246,8 Pf.
2. „ „ „ „	Weizen (Stroh und Korn)	371,0 „
3. „ „ „ „	Klee	620,0 „
4. „ „ „ „	Weizen *)	488,0 „
4. „ „ „ „	Brachrüben	108,8 „
5. „ „ „ „	Hafer (Korn und Stroh)	215,0 „
Durch eine Erndte	Runkelrüben **) (Wurzeln ohne Blätter)	399,6 „
„ „ „	Erbsen (Korn und Stroh)	618,0 „
„ „ „	Roggen	284,6 „
Topinambour (Hel. tuberosus)		660,0 „

Aus diesen Zahlen, welche die Quantitäten von anorganischen Substanzen ausdrücken, die von verschiedenen Pflanzen dem nämlichen Boden entzogen werden, die wir also in der Erndte hin-

*) In einer zweiten und dritten Fruchtfolge.

**) In der oben angeführten fünfjährigen Fruchtfolge findet sich Weizen zweimal aufgeführt, in dem zweiten Jahr wurden durch eine Erndte Weizen dem Boden 371 Pfund, in dem vierten Jahr 458 Pfund anorganische Stoffe entzogen. Diese Differenz liegt in der ungleichen Menge von Stroh und Korn, die in diesen beiden Jahren geerndtet wurden. In dem einen Jahr betrug das Gewicht des Strohs und Korns zusammengenommen 8790 Pfund, in dem andern hingegen 10858. Das relative Verhältniſs ihrer Asche ist ganz dasselbe wie diese Zahlen.

wegnehmen, ergiebt sich, daſs verschiedene Pflanzen ungleiche Gewichte dieser Bodenbestandtheile in ihren Organismus aufnehmen.

Die nähere Betrachtung ihrer Aschenbestandtheile zeigt ferner, daſs sie in Beziehung auf ihre Qualität wesentlich von einander abweichen.

Die Runkelrüben, Kartoffeln und weiſsen Rüben hinterlassen im trocknen Zustande verbrannt, von tausend Theilen 90 Th. Asche, welche leicht schmelzbar ist und eine groſse Menge kohlensaures Kali und Salze mit alkalischen Basen enthält. Von diesen 90 Theilen lösen sich 75 Theile in kaltem Wasser.

Zweitausend Theile trockenes Farrenkraut geben ebenfalls 90 Theile Asche, aber von diesen 90 Theilen löst sich nichts oder nur eine Spur im Wasser. (Berthier).

In einer ähnlichen Weise verhält sich die Asche von Weizenstroh, von Gersten-, von Erbsen-, Bohnenstroh, des Tabacks etc. Von gleichen Gewichten ihrer Asche, lösen sich sehr ungleiche Mengen ihrer Bestandtheile im Wasser. Es giebt Aschen, die sich ganz, es giebt andere die nur zur Hälfte im Wasser löslich sind, es giebt wieder andere Pflanzenaschen, welche nur Spuren im Wasser löslicher Bestandtheile enthalten.

Wenn wir die im Wasser *unlöslichen* Theile der Aschen mit einer Säure übergieſsen, mit Salzsäure z. B., so finden wir, daſs von vielen Pflanzen der Rückstand, den das Wasser läſst, vollkommen in Säuren löslich ist (Runkelrüben, Kartoffeln, weiſse Rüben), daſs von andern dieser Rückstände, die eine Hälfte von der Säure gelöst wird, während die andere widersteht, daſs von wieder andern nur ein Drittel oder noch weniger von der Säure aufgenommen wird.

Die in kaltem Wasser löslichen Bestandtheilen der Pflanzenaschen bestehen ohne Ausnahme aus *Salzen mit alkalischen Basen (Kali, Natron)*. Die in Säuren löslichen Bestandtheile sind *Kalk* und *Bittererdesalze*, der in Säuren unlösliche Rückstand ist *Kieselerde*.

Nach dem ungleichen Gehalt an diesen in ihrem Verhalten gegen Wasser und Säuren so verschiedenen Bestandtheilen, lassen sich die Culturpflanzen eintheilen in *Kalipflanzen,* welche mehr wie die Hälfte ihres Gewichtes an löslichen alkalischen Salzen enthalten, in *Kalkpflanzen,* in denen die Kalksalze, und in *Kieselpflanzen,* in welchen die Kieselerde vorwaltet, eintheilen. Es sind diefs gerade die Bestandtheile, die sie zu ihrer Entwickelung in reichlichster Menge bedürfen, und durch die sie sich wesentlich von einander unterscheiden.

Zu den *Kali*pflanzen gehören die *Chenopodien,* die *Melden,* der *Wermuth* etc., unter den Culturpflanzen die *Runkelrübe,* die *weifse Rübe,* der *Mais.* Zu den *Kalk*pflanzen die *Flechten* (welche oxalsauren Kalk enthalten), der *Cactus* (der krystallisirten weinsauren Kalk enthält), der *Klee,* die *Bohnen,* die *Erbsen,* und der *Taback.*

Zu den *Kieselpflanzen* der *Weizen,* der *Hafer,* der *Roggen,* die *Gerste.*

		Kali und Natronsalze.		Kalk u. Bittererdesalze.		Kieselerde.
Kiesel-pflanzen	Haferstroh mit Samen *)	34,00	—	4,00	—	62,00
	Weizenstroh **) . . .	22,00	—	7,20	—	61,05
	Gerstenstroh mit Samen*)	19,00	—	25,70	—	55,03
	Roggenstroh ***) . .	18,65	—	16,52	—	63,89
Kalk-pflanzen	Taback, havanna †) .	24,34	—	67,44	—	8,30
	„ deutscher †) .	23,07	—	62,23	—	15,25
	„ im künstl. Boden *)	29,00	—	59,00	—	12,00
	Erbsenstroh †) . . .	27,82	—	63,74	—	7,81
	Kartoffelkraut ††) . .	4,20	—	59,40	—	36,40
	Wiesenklee *) . . .	39,20	—	56,00	—	4,90

*) Wiegmann und Polstorf.
**) de Saussure.
***) Fresenius.
†) Hertwig.
††) Berthier und Braconnot.

		Kali und Natronsalze.		Kalk u. Bittererdesalze.		Kieselerde.
Kali-pflanzen	Maisstroh *)	71,00	—	6,50	—	18,00
	Weifse Rüben . . .	81,60	—	18,40	—	
	Runkelrüben **) . . .	88,00	—	12,00	—	
	Kartoffelknollen **) . .	85,81	—	14,19	—	
	Helianthus tuberosus ***)	84,30	—	15,70	—	

Diese Eintheilung bietet, wie sich von selbst versteht, keine scharfen Grenzen dar, es liefsen sich eine grofse Anzahl Unterabtheilungen machen, für Pflanzen namentlich, in denen die Alkalien ersetzbar sind durch Kalk und Bittererde. So weit unsere Erfahrungen reichen, findet wohl in unsern Kulturpflanzen ein Ersatz von Kali durch Natron statt, aber ein Ersatz der Alkalien durch Kalk ist in diesen noch nicht beobachtet worden.

So gehört die Kartoffelpflanze in Hinsicht auf die Bestandtheile ihrer Blätter zu den Kalkpflanzen, in Beziehung auf die der Knollen (welche nur unbestimmte Spuren von Kalk enthalten) zu den Kalipflanzen.

Bei den Kieselpflanzen sind diese Unterschiede ganz besonders wahrnehmbar.

Man sieht leicht, dafs, verglichen mit dem Hafer und dem Weizen, in Beziehung auf die in Salzsäure löslichen Bestandtheile, die Gerste zu den Kalkpflanzen gehört, während sie nach ihrem Kieselerdegehalt den Kieselpflanzen zugerechnet werden mufs. So enthält die Runkelrübe phosphorsaure Bittererde und nur Spuren von Kalk, die weifse Rübe phosphorsauren Kalk und nur Spuren von Bittererde.

Aus der Menge der Asche und ihrer bekannten Zusammensetzung läfst sich mit Leichtigkeit berechnen, an welchen Bestandtheilen und in welchem Grade die einzelnen Pflanzengat-

---

*) de Saussure.
**) Hruschauer.
***) Braconnot.

tungen, die *Kieselpflanzen*, *Kalk*- und *Kalipflanzen* den Boden erschöpfen.

Das folgende Beispiel wird diefs anschaulich machen.

In einer Erndte werden dem Boden (4 Morgen Hess.) entzogen durch:

		Salze mit alkalischen Basen.		Kalk, Bittererde-Eisenoxydsalze.		Kieselerde.
			℔		℔	℔
Weizen	im Stroh	95,31	120,51	— 34,75	78,58	— 260,05
	im Korn	35,20		— 32,80		
Erbsen	im Stroh	154,40	198,42	— 354,08	371,46	— 46,60
	im Korn	44,02		— 16,68		
Roggen	im Stroh	40,73	82,78	— 36,00	57,82	— 139,77
	im Korn	42,05		— 21,82		
Runkelrüben ohne Blätter			361,00	—	37,84	— »
Helianthus tuberosus			556,00	—	104,00	— »

An phosphorsauren Salzen wurden dieser Fläche durch diese Erndten entzogen *):

*) In diesen Zahlen hat man kein genaues aber ein annäherndes Verhältnifs der Bodenbestandtheile, die in den verschiedenen Erndten hinweggenommen werden. In der Rechnung ist durchaus der Aschengehalt nach Boussingault's Bestimmungen †) zu Grunde gelegt. Die Analysen der Aschen sind soweit benutzt worden, als sie bis dahin gemacht und bekannt waren. Die des Weizensamens und Stroh ist von de Saussure, die des Erbsenstrohs von Hertwig, die der Erbsen von Dr. Will, die der Asche des Roggenstrohs und Samens von Dr. Fresenius, der Runkelrüben von Hruschauer, des Helianthus tub. von Braconnot. Genaue und zuverlässige Zahlen werden nur dann erhalten werden, wenn von einer gegebenen Oberfläche, der Aschengehalt der darauf gewonnenen Frucht bestimmt, und diese Asche selbst der Analyse unterworfen wird, also nicht wie in dem Obigen, wo die Analyse sich auf die Asche einer Pflanze bezieht, die in einer andern Gegend und auf einem andern Boden und unter andern Verhältnissen gewonnen wurde. So z. B. erhielt Boussingault vom Erbsenstroh (stark gedüngt) 11,2 pCt. Asche, de Saussure nur 8 pCt. (mit Samen) und Hertwig nur 5 pCt. Diese Zahlen än-

†) Annal. de chim. et de phys. T. I. 3. Serie.

Erbsen*).	Weizen.	Roggen.	Topiambour.	Rüben**).
117 —	112,43 —	77,05 —	122 —	37,84.

Nach dem Vorhergegangenen empfingen die Pflanzen von dem Boden, auf dem sie zur vollkommenen Entwickelung, zur Blüthe und Fruchtbildung gelangen, gewisse Bestandtheile; in reinem Wasser, in reiner Kieselerde, oder in einem Boden, in welchem diese Bestandtheile fehlen, sehen wir die Entwickelung der Pflanzen in eine sehr enge Grenze eingeschlossen; fehlt die Zufuhr von Alkalien von Kalk und Bittererde, so wird nur eine der in dem Samen als Vorrath dieser Substanzen entsprechende Menge Halme, Blätter, Blüthen gebildet werden. Fehlt es an phosphorsauren Salzen, so bildet sich der Same nicht aus.

Je rascher sich die Pflanze entwickelt, je schneller ihre Blätter an Anzahl und Gröfse zunehmen, desto gröfser mufs in einer gegebenen Zeit die Zufuhr an alkalischen Basen seyn.

Es ist klar, wenn alle Pflanzen ohne Unterschied dem Boden gewisse Bestandtheile entziehen, so kann keine ihn verbessern oder reicher und fruchtbarer für eine andere Pflanzengattung machen. Wenn wir in Gegenden, auf denen seit undenklichen

---

dern die absolute Menge, aber auf die relativen Verhältnisse haben sie wenig oder keinen Einflufs.

Die Aschen-Analysen von Sprengel konnten nicht benutzt werden, weil sie durchweg falsch sind, und nicht das geringste Vertrauen verdienen. So z. B. besteht die Asche der Samen von Weizen, von Erbsen, Saubohnen, Roggen etc. aus phosphorsauren Salzen ohne alle Beimischung von kohlensauren, diese Aschen enthalten keine Kieselsäure. Sprengel findet in den Erbsen 18 pCt., im Roggen 15 pCt. Kieselerde. Die Asche des Roggensamens enthält 48 pCt., die der Erbsen 34,23 pCt. wasserfreie Phosphorsäure, er giebt in den Erbsen 4 pCt., in dem Roggen 8 pCt. Phosphorsäure an. Bemerkenswerth ist, dafs in der Erbsenasche alle Basen als dreibasisch phosphorsaure Salze, in der Asche des Roggens als zweibasische enthalten sind.

*) Stark gedüngt.

**) Stark gedüngt.

Zeiten die Vegetation nicht gewechselt hat; den Wald in Culturland verwandlen, wenn wir die Asche der gefällten Bäume und Sträucher auf dem Felde vertheilen, so haben wir dem im Boden vorhandenen, einen neuen Vorrath von alkalischen Basen, von phosphorsauren Salzen hinzugefügt, welcher für hundert und mehr Erndten gewisser Gewächse hinreicht.

Enthält dieser Boden leichtverwitterbare Silikate, so haben wir darin lösliches kieselsaures Kali oder Natron, welche der Halm der Kieselpflanzen zu seiner Ausbildung nöthig hat; mit den vorhandenen phosphorsauren Salzen haben wir auf einem solchen Boden alle Bedingungen um eine Reihe von Jahren hindurch ununterbrochen Getreide darauf zu erzielen.

Fehlt es diesem Boden an diesen Silikaten, oder enthält er nur begrenzte Mengen davon, enthält er hingegen eine reichliche Menge Kalk- und phosphorsaure Salze, so werden wir eine Anzahl von Jahren hindurch Taback, Erbsen, Bohnen etc. und Wein davon erndten können.

Empfängt der Boden von allen diesen Stoffen, die er an die Pflanzen abgegeben hat, nichts zurück, so mufs ein Zeitpunkt eintreten, wo er an eine neue Vegetation keinen dieser Bestandtheile mehr abgeben kann, wo er völlig erschöpft, völlig unfruchtbar selbst für Unkrautpflanzen werden mufs.

Je nach dem ungleichen Gehalt an diesen verschiedenen Substanzen, wird dieser Zustand der Unfruchtbarkeit für die eine Pflanzengattung früher eintreten wie für eine andere. Ist der Boden reich an Silikaten, aber arm an phosphorsauren Salzen, so wird er durch den Anbau von Weizen früher erschöpft werden, wie durch Hafer oder Gerste, eben weil wir in einer Weizenerndte mehr phosphorsaure Salze im Samen und im Stroh hinwegnehmen, als in drei oder vier Gerste- oder Hafererndten *).

*) Das Gewicht der Asche einer Erndte Weizensamen verhält sich zu dem einer Erndte Hafer wie 84 : 42,6, die darin enthaltenen phosphorsauren Salze wie 26 : 10; die phosphorsauren Salze im Stroh ungerechnet.

Fehlt es diesem Boden an Kalk, so wird die Gerste nur unvollkommen darauf gedeihen.

Es ist der Mangel an diesen zur Samenbildung unentbehrlichen Salzen, welcher verursacht, dafs wir, bei allem Ueberflufs an kieselsauren Salzen, in dem einen Jahr das neunfache, in den darauffolgenden nur das dreifache oder doppelte Korn von Weizen auf demselben Boden erndten können.

Auf dem nämlichen an alkalischen Silikaten reichen Boden, welcher eine begrenzte Menge phosphorsaurer Salze enthält, wird der Zeitpunkt der Erschöpfung an diesen Salzen später eintreten, wenn wir den Weizen abwechseln lassen mit Pflanzen, die wir vor dem Samentragen erndten, oder was das Nämliche ist, durch die wir nur eine geringe Menge von phosphorsauren Salzen hinwegnehmen.

Cultiviren wir auf diesem Boden Erbsen oder Bohnen, so werden diese nach der Erndte Kieselerde im löslichen Zustande genug für eine darauf folgende Weizenerndte zurücklassen, allein diese Pflanzen werden ihn an phosphorsauren Salzen genau so stark erschöpfen wie der Weizen selbst, weil die Samen beider zu ihrer Ausbildung einer nahe gleichen Menge davon bedürfen.

Durch den Wechsel mit Taback, mit Kartoffeln oder Klee, mit Pflanzen also, deren Samen sehr klein sind, und verhältnifsmäfsig nur wenig phosphorsaure Salze enthalten, deren Knollen und Blätter nur geringe Mengen davon zu ihrer Ausbildung bedürfen, werden wir in Stand gesetzt, die Erschöpfung des Bodens an phosphorsauren Salzen aufzuhalten, aber eine jede derselben hat ihn um eine gewisse Menge phosphorsaurer Salze ärmer gemacht; wir haben durch den Wechsel mit andern Gewächsen den Zeitpunkt der Erschöpfung weiter hinausgeschoben, wir haben dem Gewichte nach mehr Zucker, Amylon etc. geerndtet, aber an eigentlichen Nahrungsstoffen, an Blutbestandtheilen nicht gewonnen. Ist der Boden arm an Kalksalzen, so werden unter

sonst gleichen Bedingungen der Taback, der Klee und die Erbsen nicht gedeihen, ohne dafs das Wachsthum der Runkelrübe oder weifsen Rübe, vorausgesetzt dafs es an Alkalien nicht fehlt, dadurch beeinträchtigt wird.

Wenn auf einem Boden, welcher schwer oder langsam verwitternde Silikate enthält, in seinem natürlichen Zustande durch den Einflufs der Atmosphäre erst in drei oder vier Jahren so viel Kieselsäure zur Aufschliefsung gelangt, als für eine Weizenerndte hinreicht, so wird man, vorausgesetzt, dafs es an den zur Samenbildung nöthigen phosphorsauren Salzen nicht fehlt, erst von drei zu drei Jahren Weizen auf diesem Felde bauen können. Wir können diesen Zwischenraum abkürzen, die Verwitterung beschleunigen und einen gröfseren Vorrath von löslichen kieselsauren Salzen schaffen, wenn wir durch die mechanische Bearbeitung die Oberfläche des Bodens vergröfsern und ihn der Luft und Feuchtigkeit zugänglicher machen, oder wenn wir durch Anwendung von gebranntem Kalk die Zersetzung des Silikates befördern, es ist aber gewifs, dafs durch alle diese Mittel, wenn sie auch eine Zeitlang uns reichere Erndten sichern, der Boden um so früher seine natürliche Fruchtbarkeit verlieren mufs.

Ist das Verhältnifs von dem in drei oder vier Jahren aufgeschlossenen Alkali und Kieselerde nur für eine einzige Erndte Weizen hinreichend, ist also nicht mehr Alkali in Freiheit gesetzt und verwendbar geworden, so können wir in der Zwischenzeit ohne Nachtheil für die Weizenerndte auf dem nämlichen Boden keine anderen Pflanzen cultiviren, denn dasjenige Alkali, was diese letztere nöthig hat zu ihrer eigenen Entwickelung, es kann zum Nutzen der Weizenpflanze nicht verwendet werden.

Aus dem bekannten Verhältnifs von Alkali und Kieselerde, welche in der Verwitterung der Silikate bei ihrem Uebergange

in Thon und bei der Aufschliefsung des Thons *) in Freiheit gesetzt worden, ergiebt sich, dafs für eine gegebene Menge der löslich gewordenen Kieselerde der Boden eine weit gröfsere Menge Alkali im löslichen Zustande empfängt, als dem Verhältnifs entspricht, in welchem beide in dem Stroh enthalten sind.

In der Zeit der Brache, die wir in letzterem Fall zwischen je zwei Weizenerndten legen müssen, können wir deshalb den Ueberschufs der Alkalien zur Cultur einer andern Pflanze verwenden, welche Salze mit alkalischer Basis, aber keine Kieselerde im löslichen Zustande bedarf. Wir können Runkelrüben, ja Kartoffeln vor dem Weizen bauen, wenn das an Kieselerde reiche Kraut der letzteren dem Felde nicht genommen wird.

In dem Vorhergehenden haben wir die Aenderungen in der Beschaffenheit und Zusammensetzung in Betrachtung gezogen, welche ein Feld erleidet, auf dem wir eine Anzahl von Jahren hindurch eine Reihenfolge von Culturgewächsen geerndtet haben.

Wenn dieses Feld ein gehöriges Verhältnifs von alkalischen Silikaten, Thon, Kalk und Bittererde enthält, so wird man darin einen verhältnifsmäfsig unerschöpflichen Vorrath von Alkalien, alkalischen Erden und Kieselerde haben, mit dem Unterschied jedoch, dafs derselbe nicht überall zu gleichen Zeiten verwendbar für die Pflanze ist. Wir können durch mechanische Bearbeitung so wie durch chemische Mittel (Kalk u. s. w.) die Zeit verkürzen, in welcher dieser Vorrath einen zu den Lebensfunktionen der Pflanze geeignete Form erhält, allein diese Stoffe reichen nicht hin um der Pflanze eine vollendete Entwickelung zu gestatten.

Wenn in demselben phosphorsaure und schwefelsaure Salze

---

*) Mit jedem Aequivalente Kali, was sich von den Bestandtheilen eines Aeq. Feldspaths trennt, wird 1 Aeq. Kieselerde in Freiheit gesetzt. In dem Weizenstroh, Haferstroh und Roggenstroh sind auf 10 Aeq. Kieselerde nur 1 Aeq. höchstens zwei an Alkalien enthalten.

fehlen, so wird die Pflanze nicht zum Samentragen kommen, eben weil alle Samen ohne Unterschied Verbindungen enthalten, in denen Phosphorsäure so wie Schwefel nie fehlende Bestandtheile ausmachen.

Mit allem Ueberflufs an diesen andern Bestandtheilen wird der Boden völlig unfruchtbar werden, wenn der Zeitpunkt eintritt, wo er an eine neue Vegetation keine phosphor- und schwefelsaure Salzen mehr abgeben kann.

Wir müssen annehmen, dafs zur Bildung der Halme, des Krautes, zur Fixirung des Kohlenstoffs, zur Erzeugung von Zucker, Amylon und Holzfaser eine gewisse Quantität Alkali (bei den Kalipflanzen), oder ein Aequivalent Kalk (bei den Kalkpflanzen) nöthig ist, allein wir müssen uns denken, dafs mit aller Zufuhr an Ammoniak und Kohlensäure sich nur eine den phosphorsauren Salzen entsprechende Menge der sogenannten Blutbestandtheile in dem Organismus der Pflanze bilden kann. Die Erzeugung der stickstoff- und schwefelhaltigen Bestandtheile des Saftes steht mit ihrer Gegenwart in der engsten Beziehung.

Ein jeder Boden, auf welchem irgend eine Unkrautpflanze zur Entwickelung gelangt, ist zur Cultur geeignet, im Fall die Unkrautpflanze beim Verbrennen eine alkalische Asche hinterläfst. Die Alkalien dieser Asche stammen von Silikaten, neben dem Alkali mufs lösliche Kieselerde vorhanden seyn.

Ein solcher Boden enthält vielleicht die für eine Kartoffel- oder Rübenerndte hinreichende Menge von phosphorsaurer Bittererde und phosphorsaurem Kalk, ohne deshalb reich genug daran für eine Weizenerndte zu seyn.

Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich die grofse Wichtigkeit, die man in der Kunst des Ackerbaus den phosphorsauren Salzen beizulegen hat. Diese Salze finden sich stets nur in geringer Menge in der Ackererde, und um so gröfsere Aufmerksamkeit mufs darauf verwendet werden, um jeder Erschöpfung daran vorzubeugen.

Jedermann weifs, dafs in dem begrenzten wiewohl ungeheuren Raum des Meeres, ganze Welten von Pflanzen und Thieren aufeinander folgen; dafs eine Generation dieser Thiere alle ihre Elemente von den Pflanzen erhält, dafs die Bestandtheile ihrer Organe nach dem Tode des Thieres die ursprüngliche Form wieder annehmen, in welcher sie einer neuen Generation von Thieren zur Nahrung dienen.

Der Sauerstoff, den die Seethiere in ihrem Athmungsprocefs der daran so reichen im Wasser gelösten Luft (sie enthält 32 bis 33 Volum pCt., die atmosphärische nur 21 pCt. Sauerstoff) entziehen, er wird in dem Lebensprozefs der Seepflanzen dem Wasser wieder ersetzt; er tritt in die Produkte der Fäulnifs der gestorbenen Thierleiber, verwandelt ihren Kohlenstoff in Kohlensäure, ihren Wasserstoff in Wasser, während ihr Stickstoff die Form von Ammoniak wieder annimmt.

Wir beobachten, dafs im Meere, ohne Hinzutritt oder Hinwegnahme eines Elementes, ein ewiger Kreislauf stattfindet, der nicht in seiner Dauer, wohl aber in seinem Umfang begrenzt ist, durch die in dem begrenzten Raume in endlicher Menge enthaltene Nahrung der Pflanze.

Wir wissen, dafs bei den Seegewächsen von einer Zufuhr von Nahrung, von Humus, durch die Wurzel, nicht die Rede seyn kann. Welche Nahrung kann in der That die faustdicke Wurzel des Riesentangs aus einem nackten Felsstücke ziehen, an dessen Oberfläche man nicht die kleinste Veränderung wahrnimmt, eine Pflanze, welche eine Höhe von 360 Fufs erreicht (Cook), von welcher ein Exemplar mit seinen Blättern und Zweigen tausende von Seethieren ernährt! Diese Pflanzen bedürfen offenbar nur einer Befestigung, eines Haltpunktes, was den Wechsel des Ortes hindert, oder eines Gegenstandes, wodurch ihr geringeres specifisches Gewicht ausgeglichen wird, sie leben in einem Medium, was allen ihren Theilen die ihnen nöthige Nahrung zuführt, das Meerwasser enthält ja nicht allein Kohlensäure und

Ammoniak, sondern auch die phosphorsauren und kohlensauren Alkalien und Erdsalze, welche die Seepflanze zu ihrer Entwickelung bedarf, die wir als nie fehlende Bestandtheile in ihrer Asche finden.

Alle Erfahrungen geben zu erkennen, dafs die Bedingungen, welche das Daseyn und die Fortdauer der Seepflanzen sichern, die nämlichen sind, welche das Leben der Landpflanzen vermitteln.

Die Landpflanze lebt aber nicht wie die Seepflanze, in einem Medium, was alle ihre Elemente enthält, und jeden Theil ihrer Organe umgiebt, sondern sie ist auf zwei Medien angewiesen, von denen das eine, *der Boden*, die Bestandtheile enthält, die in dem andern, *der Atmosphäre*, fehlen.

Wie ist es möglich, kann man fragen, dafs man jemals über den Antheil, den der Boden, den seine Bestandtheile an dem Gedeihen der Pflanzenwelt nehmen, im Zweifel seyn konnte? Dafs es eine Zeit gab, wo man die mineralischen Bestandtheile der Pflanze nicht als nothwendig und wesentlich betrachtete!

Auch an der Oberfläche der Erde hat man ja den nämlichen Kreislauf beobachtet, einen unaufhörlichen Wechsel, eine ewige Störung und Wiederherstellung des Gleichgewichtes. Die Erfahrungen in der Agrikultur geben zu erkennen, dafs die Zunahme von Pflanzenstoff auf einer gegebenen Oberfläche wächst mit der Zufuhr von gewissen Stoffen, *welche ursprünglich Bestandtheile der nämlichen Bodenoberfläche* waren, die von der Pflanze daraus aufgenommen wurden; die Excremente der Menschen und Thiere stammen ja von den Pflanzen, es sind ja gerade die Materien, welche in dem Lebensprocefs des Thieres oder nach seinem Tode die Form wieder erhalten, die sie als Bodenbestandtheile besafsen.

Wir wissen, dafs die Atmosphäre keinen dieser Stoffe enthält, dafs sie dieselben nicht ersetzt; wir wissen, dafs ihre Hin-

wegnahme von dem Acker eine Ungleichheit der Produktion, einen Mangel an Fruchtbarkeit nach sich zieht, dafs wir durch Hinzuführung dieser Stoffe die Fruchtbarkeit erhalten, dafs wir sie vermehren können.

Kann nun nach so vielen, so schlagenden Beweisen, über den Ursprung der Bestandtheile der Thiere und der Bestandtheile der Pflanzen, den Nutzen der Alkalien, der phosphorsauren Salze, des Kalks, der kleinste Zweifel über die Principien herrschen, auf welchen die rationelle Agrikultur beruht?

Beruht denn die Kunst des Ackerbaus auf etwas anderem als auf der Wiederherstellung des gestörten Gleichgewichtes?

Ist es denkbar, dafs ein reiches fruchtbares Land mit einem blühenden Handel, welches Jahrhunderte lang die Produkte seines Bodens in der Form von Vieh und Getreide ausführt, seine Fruchtbarkeit behält, wenn der nämliche Handel ihm nicht die entzogenen Bestandtheile seiner Acker, welche die Atmosphäre nicht ersetzen kann, in der Form von Dünger wieder zuführt! Mufs nicht für dieses Land der nämliche Fall eintreten, wie für die einst so reichen fruchtbaren Gegenden Virginiens, in denen kein Weizen und kein Taback mehr gebaut werden kann!

In England's grofsen Städten werden die Produkte der englischen und überdiefs noch fremden Agrikultur verzehrt; die den Pflanzen unentbehrlichen Bodenbestandtheile von einer ungeheuren Oberfläche kehren aber nicht auf die Acker zurück. Einrichtungen, welche in der Sitte und Gewohnheit des Volkes liegen und diesem Lande eigenthümlich sind, machen es schwierig, vielleicht unmöglich, die unermefsliche Menge der phosphorsauren Salze (der wichtigsten, wiewohl in dem Boden in kleinster Menge enthaltenen Mineralsubstanzen), zu sammeln, welche täglich in der Form von Urin und festen Excrementen den Flüssen zugeführt werden.

Wir sahen für die an phosphorsauren Salzen so erschöpften englischen Felder den merkwürdigen Fall eintreten, dafs die

Einfuhr von Knochen (phosphorsauren Kalkes) von dem Continente den Ertrag derselben, wie durch einen Zauber ums Doppelte erhöhte.

Die Ausfuhr dieser Knochen mufs aber, wenn sie in dem nämlichen Maasstabe fortdauern sollte, nach und nach den deutschen Boden erschöpfen; der Verlust ist um so gröfser, da ein einziges Pfund Knochen soviel Phosphorsäure wie ein ganzer Centner Getreide enthält.

Tausende von Centnern an phosphorsauren Salzen führt die Themse und die andern Flüsse Grossbrittanniens jährlich dem Meere zu.

Tausende von Centnern der nämlichen Materien, welche aus dem Meere stammen, fliefsen jetzt in dem Guano jährlich in das Land wieder zurück.

Die unvollkommene Kenntnifs von der Natur und den Eigenschaften der Materie, gab in der alchemistischen Periode zu der Meinung Veranlassung, dafs die Metalle, das Gold, sich aus einem Samen entwickelten. Man sah in den Krystallen und ihren Verästelungen die Blätter und Zweige der Metallpflanze, und alle Bestrebungen gingen dahin, um den Samen und die zu seiner Entwickelung geeignete Erde zu finden. Ohne einem gewöhnlichen Pflanzensamen scheinbar etwas zu geben, sah man ihn ja zu einem Halm, zu einem Stamm sich entwickeln, welcher Blüthen und wieder Samen trug. Hatte man den Metallsamen, so dürfte man ähnliche Hoffnungen hegen.

Diese Vorstellungen konnte nur eine Zeit gebären, wo man von der Atmosphäre so gut wie Nichts wufste, wo man von dem Antheil, den die Erde, den die Luft an den Lebensprocessen in der Pflanze und dem Thiere nimmt, keine Ahnung hatte.

Die heutige Chemie stellt die Elemente des Wassers dar, sie setzt dieses Wasser mit allen seinen Eigenschaften aus diesen Elementen zusammen, aber sie kann diese Elemente nicht

schaffen, sie kann sie nur aus dem Wasser gewinnen. Das neugebildete künstliche Wasser ist früher Wasser gewesen.

Viele unserer Landwirthe gleichen den alten Alchemisten, wie diese dem Stein der Weisen, so streben sie dem wunderbaren Samen nach, der ohne weitere Zufuhr von Nahrung auf ihrem Boden, der kaum reich genug für die einheimisch gewordenen Pflanzen ist, hundertfältig tragen soll!

Die seit Jahrhunderten, seit Jahrtausenden gemachten Erfahrungen, sind nicht im Stande, sie vor immer neuen Täuschungen zu bewahren; die Kraft des Widerstandes gegen solchen Aberglauben kann nur die Kenntnifs wahrer wissenschaftlicher Principien gewähren.

In der ersten Zeit der Philosophie der Natur war es das Wasser allein, aus dem sich das Organische entwickelte, dann war es das Wasser und gewisse Bestandtheile der Luft, und jetzt wissen wir mit der gröfsten Bestimmtheit, dafs noch andere Hauptbedingungen, welche die Erde liefert, zu diesen beiden sich gesellen müssen, wenn die Pflanze das Vermögen sich fortzupflanzen und zu vervielfältigen erlangen soll.

Die Menge der in der Atmosphäre enthaltenen Nahrungsstoffe der Pflanzen ist begrenzt, allein sie mufs vollkommen ausreichend seyn, um die ganze Erdrinde mit einer reichen Vegetation zu bedecken.

Beachten wir, dafs unter den Tropen und in den Gegenden der Erde, wo sich die allgemeinsten Bedingungen der Fruchtbarkeit, Feuchtigkeit, ein geeigneter Boden, Licht und eine höhere Temperatur vereinigen, dafs dort die Vegetation kaum durch den Raum begrenzt ist, dafs da, wo der Boden zur Befestigung fehlt, die absterbende Pflanze, ihre Rinde und Zweige selbst zum Boden werden. Es ist klar, dafs es den Pflanzen dieser Gegenden an atmosphärischem Nahrungsstoff nicht fehlen kann, er fehlt auch unsern Culturpflanzen nicht.

Durch die unaufhörliche Bewegung der Atmosphäre wird

allen Pflanzen eine gleiche Menge von den zu ihrer Entwickelung nöthigen luftförmigen Nahrungsstoffen zugeführt, die Luft unter den Tropen enthält nicht mehr davon wie die Luft in den kalten Zonen, und dennoch wie verschieden scheint das Produktionsvermögen von gleichen Flächen Landes dieser verschiedenen Gegenden zu seyn.

Alle Pflanzen der tropischen Gegenden, die Oel- und Wachspalmen, das Zuckerrohr enthalten, verglichen mit unsern Culturgewächsen, nur eine geringe Menge der eigentlichen, zur Ernährung des Thieres nothwendigen Blutbestandtheile; die Knollen der einem hohen Strauche gleichen Kartoffelpflanze in Chili würden, von einem ganzen Morgen Land gesammelt, kaum hinreichen, um das Leben einer irländischen Familie einen Tag lang zu fristen. (Darwin). Die zur Nahrung dienenden Pflanzen, welche Gegenstände der Cultur sind, sind ja nur Mittel zur Erzeugung dieser Blutbestandtheile. Beim Mangel an den Elementen, die zu ihrer Erzeugung der Boden liefern mufs, kann sich vielleicht Holz, Zucker, Amylon, aber es werden sich die Blutbestandtheile in der Pflanze nicht bilden können. Wenn wir auf einer gegebenen Fläche mehr davon hervorbringen wollen, als auf dieser Fläche die Pflanze im freien, wilden, im normalen Zustande aus der Atmosphäre fixiren, oder aus dem Boden empfangen kann, so müssen wir eine künstliche Atmosphäre schaffen, wir müssen dem Boden die Bestandtheile zusetzen die ihm fehlen.

Die Nahrung, welche verschiedenen Gewächsen in einer gegebenen Zeit zugeführt werden mufs, um eine freie und ungehinderte Entwickelung zu gestatten, ist sehr ungleich.

Auf dürrem Sande, auf reinem Kalkboden, auf nackten Felsen, gedeihen nur wenige Pflanzengattungen, meistens nur perennirende Gewächse, sie bedürfen zu ihrem langsamen Wachsthum nur sehr geringer Mengen von Mineralsubstanzen, die ihnen der für andere Gattungen unfruchtbare Boden in hinreichender

Menge noch zu liefern vermag; die einjährigen, namentlich die Sommergewächse, wachsen und erreichen ihre vollkommene Ausbildung in einer verhältnifsmäfsig kurzen Zeit, sie kommen auf einem Boden nicht fort, welcher arm ist an den zu ihrer Entwickelung nothwendigen Mineralsubstanzen.

Um ein Maximum von Gröfse in der gegebenen kurzen Periode ihres Lebens zu erlangen, reicht die in der Atmosphäre enthaltene Nahrung nicht hin. Es mufs für sie, wenn die Zwecke der Cultur erreicht werden sollen, in dem Boden selbst eine künstliche Atmosphäre von Kohlensäure und von Ammoniak geschaffen, und dieser Ueberschufs von Nahrung, welcher den Blättern fehlt, er mufs den ihnen correspondirenden Organen, welche sich im Boden befinden, zugeführt werden.

Das Ammoniak reicht aber mit der Kohlensäure nicht hin um zu einem Bestandtheil der Pflanze, um zu einem Nahrungsstoff für das Thier zu werden, ohne die Alkalien wird kein Albumin, ohne Phosphorsäure und Erdsalze wird kein Pflanzenfibrin, kein Pflanzencasein gebildet werden können, die Phosphorsäure des phosphorsauren Kalkes, den wir in den Rinden und Borken der Holzpflanzen in grofser Menge als Excrement sich ausscheiden sehen, wir wissen, dafs sie unseren Getreide- und Gemüsepflanzen für die Bildung ihrer Samen unentbehrlich ist.

Wie verschieden verhalten sich von den Sommergewächsen die immergrünenden Gewächse, die Fettpflanzen, Moose, die Nadelhölzer und Farrenkräuter. Sommer und Winter nehmen sie zu jeder Zeit des Tages Kohlenstoff durch ihre Blätter auf, durch Absorption von Kohlensäure, die ihnen der unfruchtbare Boden nicht liefern kann; ihre lederartigen oder fleischigen Blätter halten das aufgesaugte Wasser mit grofser Kraft zurück, und verlieren verhältnifsmäfsig zu andern Gewächsen nur wenig davon durch Verdunstung.

Wie gering ist zuletzt die Menge der Mineralsubstanzen, die sie während ihres kaum stillestehenden Wachsthums das

ganze Jahr hindurch dem Boden entziehen, wenn wir sie mit der Menge vergleichen, die z. B. eine Erndte Weizen bei gleichem Gewichte in drei Monaten vom Boden empfängt!

Es ergiebt sich aus dem Vorhergehenden, dafs die Vortheilhaftigkeit des Fruchtwechsels darauf beruht, dafs die Culturgewächse ungleiche Mengen gewisser Nahrungsstoffe dem Boden entziehen.

In einem fruchtbaren Boden müssen die Pflanzen alle zu ihrer Entwickelung unentbehrlichen anorganischen Bestandtheile in hinreichender Menge und in einem Zustande vorfinden, welcher der Pflanze die Aufnahme gestattet.

Ein durch die Kunst vorbereitetes Feld enthält eine gewisse Summe dieser Bestandtheile, so wie verwesende Pflanzenstoffe und Ammoniaksalze. Wir lassen auf eine Kalipflanze (Rüben, Kartoffeln), eine Kieselpflanze, auf diese eine Kalkpflanze folgen.

Alle diese Pflanzen bedürfen der Alkalien und phosphorsauren Salze, die Kalipflanze der gröfsten Menge an ersteren und der kleinsten Zufuhr an den andern. Die Kieselpflanze bedarf neben löslicher Kieselsäure, welche die Kalipflanze zurückläfst, einer beträchtlichen Menge phosphorsaurer Salze, die darauf folgende Kalkpflanze (Erbsen, Klee) kann ihn so weit an diesem wichtigen Bodenbestandtheile erschöpfen, dafs nur noch soviel übrig bleibt, um einer Erndte Hafer oder Roggen die Samenbildung zu gestatten.

Von der Quantität der vorhandenen kieselsauren und phosphorsauren Alkalien oder Kalk- und Bittererdesalzen hängt die Anzahl der zu erzielenden Erndten ab.

Der vorhandene Vorrath kann für zwei Erndten einer Kali-, einer Kalkpflanze, für drei und mehr Erndten einer Kieselpflanze, und alle zusammen genommen für fünf, für sieben Erndten hinreichen, allein nach dieser Zeit müssen alle Mineralsubstanzen, welche wir dem Boden in der Form von Frucht, Kraut und Stroh genommen haben, wieder erneuert, das Gleichgewicht

mufs wieder hergestellt werden, wenn das Feld wieder seine ursprüngliche Fruchtbarkeit erhalten soll.

Diefs geschieht durch den *Dünger*.

Man kann annehmen, dafs in den Wurzeln und Stoppeln der Getreidepflanzen, in den fallenden Blättern der Holzpflanzen der Boden soviel Kohlenstoff wieder empfängt, als er im Beginn der Vegetation in der Form von Kohlensäure, die durch Verwesung von Humus erzeugt wurde, von ihm empfing, das Kraut der Kartoffeln, die Wurzeln des Klees, bleiben ebenfalls im Boden zurück, während diese Ueberreste im Winter in Fäulnifs und Verwesung übergehen, findet die junge Pflanze, das Samenkorn, eine neue Quelle der Kohlensäurebildung wieder vor. Durch diese Pflanzen wird der Boden an Humus nicht erschöpft.

Man kann zuletzt aus theoretischen Gründen schliefsen, dafs der Boden von den Pflanzen, während ihres Lebens ebensoviel oder mehr noch an kohlenstoffreichen Materien empfängt, als er an sie abgiebt, dafs er durch einen an der Oberfläche der Wurzelfasern vorsichgehenden Excretionsprozefs an Stoffen bereichert wird, die während des Winters in Fäulnifs und Verwesung und damit wieder in Humus übergehen.

Das Vorhandenseyn eines Secretions- und Excretionsprocesses ist von einigen Physiologen behauptet, von andern wieder geleugnet worden, so dafs in diesem Augenblicke die Meinungen darüber getheilt sind. Niemand zweifelt indessen daran, dafs der an den Blättern und grünen Theilen der Gewächse sich ausscheidende Sauerstoff ein Excrement ist. In dem Akte der vitalen Thätigkeit der Pflanze wird der Kohlenstoff der Kohlensäure, der Wasserstoff des Wassers zu einem Bestandtheil ihrer Organe, während der nicht assimilirte Sauerstoff sich abscheidet.

Wir haben in den Blüthen flüchtige Oele, kohlen- und wasserstoffreiche Verbindungen, die ebenfalls zu weiteren vitalen Processen nicht mehr verwendbar sind, wir sehen aus der Rinde

Harze, Balsame und Gummi ausfliefsen, aus Blättern und Blatthaaren Zucker und schleimige Materien ausschwitzen.

An der Oberfläche der Rinden, der Wurzeln, und aller nicht grünen Pflanzentheilen, wird kein Sauerstoff abgeschieden, an diesen beobachten wir im Gegentheil die Absonderung kohlenstoffreicher Substanzen, die in dem Lebensprocefs der Pflanze erzeugt, keine Veränderung gefunden haben. Vergleichen wir z. B. die Borkenrinde der Tannen, Fichten, Buchen, Eichen mit dem Splint und Holze, so finden wir, dafs sie in ihrem Verhalten und ihrer Zusammensetzung wesentlich von einander abweichen.

Während das eigentliche Holz nur ein halbes bis zwei Procent Asche hinterläfst, giebt die Eichen-, Tannen-, Weiden-, Buchenborke 6, 10 bis 15 pCt. Die Asche des Holzes und der Rinde haben eine sehr verschiedene Zusammensetzung. Die anorganischen Bestandtheile der Rinde sind offenbar Stoffe, die der lebendige Organismus ausgestofsen hat.

Ganz dasselbe mufs für die organischen Bestandtheile der Rinden angenommen werden. Die Rinde der Korkeiche enthält beinahe die Hälfte ihres Gewichtes an fetten oder fettähnlichen Materien, die wir, wiewohl in einem kleineren Verhältnisse, in den Tannen- und Fichtenrinden wiederfinden. Der feste, nicht in Alkohol oder Aether lösliche Bestandtheil dieser Rinden und Borken ist von der Holzsubstanz durchaus verschieden. Die Tannen- und Eichenborken lösen sich beinahe gänzlich in Kalilauge zu einer dunkelbraungefärbten Flüssigkeit auf, aus welcher Säuren eine Materie niederschlagen, die mit der sogenannten Humussäure die gröfste Aehnlichkeit hat. Das Holz wird von Kalilauge nicht angegriffen.

Diese Rinden sind in sofern wahre Excremente, als sie von der lebendigen Pflanze stammen, und an keiner ihrer Lebensfunktionen weiteren Antheil mehr nehmen; sie können von der Pflanze hinweggenommen werden, ohne dafs ihr Bestehen hier-

durch gefährdet wird. Die meisten Platanen werfen bekanntlich jedes Jahr ihre Rinden ab, in ihrer wahren Bedeutung aufgefafst, sind also in dieser Holzpflanze, aus gewissen in ihrem Lebensprocefs erzeugten Verbindungen, Materien entstanden, welche zu einer weiteren Veränderung unfähig, abgesondert werden.

Wir haben allen Grund, zu glauben, dafs diese Absonderung an der ganzen Oberfläche stattfindet, wir beobachten sie nicht nur am Stamme, sondern auch an den kleinsten Zweigen, und wir müssen daraus schliefsen, dafs dieser Excretionsprocefs auch an den Wurzeln vor sich geht.

Wir sehen, dafs das Regenwasser, worin ein Weidenzweig vegetirt, sich nach und nach dunkelbraun färbt, wir beobachten die nämliche Erscheinung an Zwiebelgewächsen (Hyazinthen), die wir in reinem Wasser wachsen lassen. Eine Ausscheidung von Excrementen kann demnach bei den Pflanzen nicht geläugnet werden, wiewohl es möglich ist, dafs er nicht bei allen Pflanzen in gleichem Grade stattfindet.

Die Bereicherung des Bodens an organischen Stoffen, durch den Anbau perennirender Gewächse, wie Esparsette und Lucerne, die sich durch eine starke Wurzelverzweigung und eben so starken Blätterwuchs auszeichnen, wird von den meisten Agronomen als eine ausgemachte Thatsache angesehen, die in dem obigen vielleicht ihre Erklärung findet.

Die Bildung von Ammoniak kann auf dem Culturlande nicht bewirkt werden, wohl aber eine künstliche Humuserzeugung, diefs mufs als eine Aufgabe für die Wechselwirthschaft und als eine zweite Ursache ihrer Vortheilhaftigkeit angesehen werden.

Durch Ansäen eines Feldes mit einer Brachfrucht, mit Klee, Roggen, Lupinen, Buchweizen etc., und die Einverleibung der ihrer Blüthe nahen Pflanzen in den Boden, durch Umackern, schaffen wir in Folge des Verwesungsprocesses der neuen Einsaat und der sich entwickelnden jungen Pflanze ein Maximum von Nahrung, eine Atmosphäre von Kohlensäure, aller Stickstoff

den die erste Pflanze aus der Luft, alle Alkalien und phosphorsauren Salze, die sie von dem Boden empfing, sie dienen der darauf folgenden Pflanze zur freudigeren und üppigeren Entwickelung.

Chemische Untersuchung einiger Pflanzenaschen;

von *Carl Hertwig.*

Auf Veranlassung des Herrn Professor Liebig habe ich mich seit längerer Zeit mit der chemischen Untersuchung von Pflanzenaschen beschäftigt. Die Resultate derselben erlaube ich mir, hier mitzutheilen. Jedoch wird es wohl nicht ganz überflüssig seyn, einige Bemerkungen über den bei der quantitativen Analyse befolgten Gang voranzuschicken.

Vor Allem ist es nöthig, dafs man die Asche in einen solchen Zustand versetzt, dafs eine Uebereinstimmung der Analysen in ihrer procentischen Zusammensetzung möglich ist. Diefs habe ich auf folgende Weise zu erreichen gesucht.

Die zu analysirende Asche wurde zuerst einer anhaltend starken Glühhitze im Platintiegel ausgesetzt, und ein möglichst grofser Luftzutritt durch Umrühren derselben mit einem Glasstabe bewirkt; in den meisten Fällen fand dadurch eine vollständige Verbrennung der Kohlentheile Statt. Um nun den bei dieser Hitze aus dem kohlensauren Kalk entstandenen Aetzkalk wieder in Verbindung mit Kohlensäure zu erhalten, wurde eine bestimmte Menge der geglühten Asche im Platintiegel mit kohlensaurem Ammoniak gleichmäfsig angefeuchtet und nach einigem Stehen getrocknet. Hierauf wurde dieselbe einer gewöhnlichen Rothglühhitze bei unvollkommenem Verschlufs des Deckels aus-

gesetzt, nach dem Erkalten des Tiegels gewogen und zur Analyse verwandt; hierbei verliert der kohlensaure Kalk seine Kohlensäure nicht, während die mit Kohlensäure verbunden gewesene Bittererde als solche in der Asche vorhanden ist.

Die so zubereitete Asche wurde nun mit kochendem Wasser so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats nur noch einen ganz geringen Rückstand auf dem Platinblech liefs; darauf der in Wasser unlösliche Theil der Asche getrocknet und der Rothglühhitze ausgesetzt. Dieser bestand in allen den von mir untersuchten Aschen aus *Kieselsäure, kohlensaurem Kalk, phosphorsaurer Bittererde, phosphorsaurer Kalkerde, phosphorsaurer Thonerde und phosphorsaurem Eisenoxyd.* Aufserdem enthielt die Asche von Buchenholz und Rinde noch phosphorsaures Manganoxydul.

Um diese Substanzen von einander zu trennen, wurde die mit Salzsäure in geringem Ueberschufs versetzte Asche bis zur Trockenheit eingedampft. Hierauf wurden in dem in Salzsäure löslichen und von der Kieselsäure durch Behandlung mit Wasser getrennten Theile der Asche die phosphorsauren Erden und das phosphorsaure Eisenoxyd durch kaustisches, von Kohlensäure freies Ammoniak gefällt und bei der Trennung derselben von der Auflösung, welche Chlorcalcium, Chlormagnesium und auch gewöhnlich phosphorsäure Bittererde enthielt, die gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln beobachtet. Aus der Auflösung fällte ich sodann den Kalk durch kleesaures Ammoniak und dampfte das Filtrat bis auf ein geringes Volum ein. Nach erneuertem Zusatz von Ammoniak und einigem Stehen schied sich die phosphorsaure Bittererde als basisch-phosphorsaure Ammoniak-Talkerde krystallinisch aus; aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Bittererde durch in grofsem Ueberschufs hinzugesetztes phosphorsaures Natron niedergeschlagen und als basisch-phosphorsaure Ammoniak-Bittererde bestimmt.

Die Trennung der phosphorsauren Erden und des phosphor-

sauren Eisenoxyds von einander geschah nach einer von den Herrn Dr. Dr. Fresenius und Will angegebenen Methode. Ich löste nämlich die geglühte und ihrem Gewichte nach schon bestimmte Menge der phosphorsauren Salze in Salzsäure auf und schlug sie sodann durch Ammoniak wieder nieder. Hierauf wurde der entstandene Niederschlag mit überschüssig hinzugesetzter Essigsäure gekocht; in dieser sind phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde vollkommen unlöslich, während phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Bittererde vollständig gelöst werden. In dem Filtrate fällte ich den Kalk durch kleesaures Ammoniak und aus seiner Gewichtsmenge berechnete ich die Menge des phosphorsauren Kalks ($8 CaO + 3 P_2 O_5$). Die phosphorsaure Bittererde bestimmte ich aus dem Gewichtsverlust. Der in Essigsäure unlösliche Niederschlag wurde getrocknet, geglüht und gewogen, hierauf in Salzsäure wieder aufgelöst. Durch Thonerde-freies Aetznatron trennte ich sodann das Eisenoxyd von der Thonerde, und bestimmte sie ihrem Gewicht nach als basisch phosphorsaure Verbindungen.

Der auflösliche Theil der Aschen enthielt kohlensaures Kali, kohlensaures Natron, schwefelsaures Kali und Chlornatrium; in keiner derselben fand ich phosphorsaure Alkalien.

Zur Bestimmung des relativen Verhältnisses von Kali und Natron in den Aschen nahm ich von einer beliebigen Gewichtsmenge Asche den auflöslichen Theil und verwandelte die alkalischen Salze in Chlormetalle. In einer bestimmten Gewichtsmenge derselben erhielt ich durch Platinchlorid die Menge des Chlorkaliums und aus dem Gewichtsunterschied beider die Menge des Chlornatriums. — Das Weitere ergiebt sich aus den Analysen (s. p. 105.)

Nach dem erwähnten Verfahren habe ich die Aschen von

Buchenholz,
Buchenrinde, } aus der Umgegend von Giessen.
Tannenholz,

Tannenrinde, } aus der Umgegend von Giessen.
Tannennadeln, }
Fichtennadeln,
Taback von Havanna,
Hannöverschen Taback,
Bohnenstroh,
Kartoffelkraut,

und 2 Aschen von Erbsenstroh aus verschiedenen Gegenden analysirt.

Die vier ersten Aschen, so wie die vom Havanna-Taback, hatte Herr Professor Liebig die Güte mir zu geben. Die Uebrigen habe ich mir selbst bereitet.

I. Asche vom Buchenholz.

A. Bestimmung der in Wasser unlöslichen Bestandtheile.

1) 3,247 Grm. Asche gaben u = 2,359 Grm. oder 72,14 pCt. *).

In u = 2,359 Grm. waren:

kohlensaurer Kalk .	1,603 Grm.,	oder	49,36	pCt.	der	Asche.
Bittererde	0,261	»	8,04	»	»	»
phosphorsaure Erden	0,269	»	8,28	»	»	»
Kieselerde	0,146	»	4,49	»	»	»
	2,279	»	70,17	»	»	»

2) 2,136 Grm. Asche gaben u = 1,545 Grm. = 72,33 pCt.

u = 1,545 Grm. enthielten:

kohlensauren Kalk .	1,062 Grm.,	oder	49,72	pCt.	der	Asche.
Bittererde	0,159	»	7,44	»	»	»
phosphorsaure Erden	0,186	»	8,71	»	»	»
Kieselerde	0,095	»	4,44	»	»	»
	1,502	»	70,31	»	»	»

*) In allen Analysen habe ich mit u den in Wasser unlöslichen und mit a den löslichen Theil der Asche bezeichnet.

3) 5,084 Grm. Asche enthielten 0,452 Grm. phosphorsaure Erden und phosphors. Eisenoxyd = 8,89 pCt.

In diesen waren:

phosphors. Kalk . . .	0,169 Grm.	oder	3,32	pCt. der Asche
» Eisenoxyd / » Thonerde	0,135 »	»	2,65	» » »
» Bittererde .	0,148 »	»	2,93	» » »
	0,452		8,89	

Ferner waren in 0,135 Grm. phosphors. Eisenoxyd und phosphors. Thonerde:

0,039 Grm. bas. phosphors. Eisenoxyd = 0,76 pCt. der Asche
und 0,076 » » » Thonerde = 1,51 » » »
0,115 2,27

Aus dem von den phosphorsauren Salzen abfiltrirten Theil der in Salzsäure gelösten Asche, wurde, nachdem der Kalk ausgefällt worden war, das Mangan durch Schwefelammonium gefüllt. Der Niederschlag gab beim Glühen 0,029 Grm. Manganoxyduloxyd, entsprechend 0,027 Grm. Manganoxydul = 0,53 pCt. Diese in Verbindung mit Phosphorsäure als neutrales phosphors. Manganoxydul angenommen, geben 1,59 pCt.

B. Bestimmung der löslichen Bestandtheile.

1) Nach A. ergiebt sich für u als mittlerer Werth 72,23 pCt. Demnach ist a = 27,77 pCt.

2) 3,247 Grm. Asche enthielten 0,052 Grm. Schwefelsäure = 1,60 pCt., welche 3,49 pCt. schwefelsaurem Kali entsprechen.

3) In 0,400 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium waren:

0,2145 Chlorkalium, entsprechend 0,136 Kali,
0,1855 Chlornatrium » 0,0988 Natron.

Es verhält sich also das Gewicht des Kali zu dem des Natron in der Asche wie 4 : 3. Aus diesem Verhältnifs berechnete ich die Gewichtsmengen an kohlens. Kali und kohlensaurem Natron der Asche.

C. Zusammenstellung.

100 Th. Buchenasche enthalten:

a = 27,77	kohlensaures Kali	11,72
	„ Natron	12,37
	schwefelsaures Kali	3,49
	Chlornatrium Spur.	
u = 72,23	kohlensaurer Kalk	49,54
	Bittererde	7,74
	phosphorsaurer Kalk	3,32
	„ Bittererde	2,92
	b. „ Eisenoxyd	0,76
	b. „ Thonerde . . .	1,51
	„ Manganoxydul .	1,59
	Kieselerde	2,46
		97,42

II. Asche der Buchenrinde.

A. Bestimmung der in Wasser unlöslichen Bestandtheile.

1) 2,753 Grm. Asche gaben u = 2,670 Grm. oder 96,98 pCt.

In u = 2,670 Grm. waren:

kohlensaurer Kalk . .	1,783 Grm.	oder	64,76	pCt. der Asche
Bittererde , ...	0,467 „	„	16,96	„ „ „
phosphors. Erden / „ Eisenoxyd	0,121 „	„	4,39	„ „ „
Kieselerde	0,248 „	„	9,04	„ „ „
	2,619		95,15	

2) 4,544 Grm. Asche gaben 0,228 Grm. phosphors. Erden und phosphors. Eisenoxyd = 4,81 pCt.

In diesen waren enthalten:

phosphors. Kalk . . .	0,123 Grm.	oder	2,706	pCt. der Asche
„ Eisenoxyd / „ Thonerde	0,066 „	„	1,450	„ „ „
„ Bittererde .	0,039 „	„	0,654	„ „ „
	0,228		4,810	

0,066 Grm. phosphors. Eisenoxyd etc. enthielten:

bas. phosphors. Thonerde	0,039 Grm.	oder 0,84 pCt. der Asche
» » Eisenoxyd	0,021 »	» 0,46 » » »
	0,060	1,20

B. Zusammenstellung.

100 Th. Buchenrinde-Asche enthalten:

Auflösliche Salze	3,02
kohlensauren Kalk	64,76
Bittererde	16,90
phosphorsauren Kalk	2,71
phosphorsaure Bittererde	0,66
bas. phosphorsaure Thonerde	0,84
bas. phosphorsaures Eisenoxyd	0,46
phosphorsaures Manganoxydul	—
Kieselsäure	9,04
	98,39.

Um nun die Gewichtsmengen der einzelnen anorganischen Stoffe in gleichen Gewichtstheilen von Holz und Rinde bestimmen zu können, nahm ich von ein und demselben Stück das Holz und die Rinde, trocknete beide bei 100 ° C. und ermittelte durch Einäschern derselben ihren Aschengehalt.

5,725 Grm. Buchenholz gaben 0,022 Grm. Asche, entsprechend 0,384 pCt.

5,590 Grm. Buchenrinde liefsen 0,370 Grm. = 6,618 pCt. Asche zurück.

Das relative Verhältnifs des Aschengehalts von Holz und Rinde ist demnach wie 1 zu 18,8, oder wie 5 zu 94. — 1300 ℔ Holz geben also 5 ℔ Asche, von denen die auflöslichen Salze 1,388 ℔ und die unauflöslichen Bestandtheile 3,612 ℔ ausmachen; und 1300 ℔ Rinde geben 94 ℔ Asche, in welcher 2,833 ℔ auflösliche und 91,162 ℔ unauflösliche Bestandtheile sind.

Ferner erhält man nach den obigen Analysen beim Einäschern von:

	1300 ℔ Holz	1300 ℔ Rinde
kohlens. Kali	0,586 ℔	
» Natron	0,618 »	. . 2,838 ℔
schwefels. Kali	0,124 »	
kohlens. Kalk	2,477 »	. . 60,883 »
Bittererde	0,687 »	. . 15,986 »
phosphors. Kalk	0,166 »	. . 2,547 »
» Bittererde . . .	0,146 »	. . 0,620 »
» Eisenoxyd . . .	0,046 »	. . 0,043 »
» Thonerde . . .	0,075 »	. . 0,078 »
» Manganoxydul .	0,079 »	. . —
Kieselsäure	0,123 »	. . 8,497 »

Die Rinde giebt also 2mal mehr auflösliche und 25mal mehr unauflösliche Aschenbestandtheile als das Holz. Ferner ist in der Asche der Rinde der Gehalt an kohlens. Kalk 24, an Bittererde 23, an phosphors. Kalk 15, an phosphorsaurer Bittererde 4 und an Kieselerde 69mal gröfser als in der einer gleichen Menge Holzes. Hingegen ist der Gehalt an phosphorsaurem Eisenoxyd und phosphorsaurer Thonerde in Holz und Rinde fast gleich.

III. Asche vom Tannenholz.

A. Bestimmung der in Wasser unlöslichen Bestandtheile.

1) 2,865 Grm. Asche gaben u = 2,316 Grm. oder 80,84 pCt.

In u = 2,316 Grm. waren:

kohlens. Kalk	1,454 Grm.	oder 50,75	pCt. der Asche
Bittererde	0,157 »	» 5,47	» » »
phosphors. Erden . . .	0,318 »	» 11,09	» » »
Kieselerde	0,374 »	» 13,05	» » »
	2,303	80,36	

2) 3,064 Grm. enthielten u = 2,504 Grm. oder 81,72 pCt.

In u = 2,504 Grm. fand ich:

kohlensaurer Kalk . .	1,572 Grm.	oder 51,13	pCt. der Asche
Bittererde	0,176 »	» 5,74	» » »
phosphors. Erden . .	0,321 »	» 10,47	» » »
Kieselerde	0,420 »	» 13,70	» » »
	2,489	81,04	

3) In 0,321 Grm. phosphorsauren Erden waren:

phosphorsaurer Kalk .	0,105 Grm.	oder 3,43	pCt. der Asche
phosphors. Eisenoxyd } phosphors. Thonerde }	0,127 »	» 4,14	» » »
phosphors. Bittererde .	0,089 »	» 2,90	» » »
	0,321	10,47	

4) 0,127 Grm. phosphors. Eisenoxyd und phosphors. Thonerde gaben:

bas. phosphors. Thonerde	0,054 Grm.	oder 1,75	pCt. der Asche
» » Eisenoxyd	0,032 »	» 1,04	» » »
	0,086	2,79	

B. Bestimmung der auflöslichen Salze.

Nach A. ergiebt sich als Mittel für u = 81,28 pCt., also ist a = 18,72 pCt. — Darin waren nur Spuren von Schwefelsäure und Chlor zu entdecken; also bestehen die auflöslichen Salze fast nur aus kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron. Um nun die relativen Mengen beider zu ermitteln, bestimmte ich das relative Gewichtsverhältnifs von Kali und Natron.

0,348 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium gaben mit Platinchlorid 0,727 Grm. Kaliumplatinchlorid = 0,222 Grm. Chlorkalium; mithin ist das Gewicht von Chlornatrium = 0,126 Grm.

Da nun 0,222 Grm. Chlorkalium 0,140 Grm. Kali, und 0,126 Grm. Chlornatrium, 0,066 Grm. Natron entsprechen, so ist das relative Gewichtsverhältnifs von Natron zu Kali wie 1 zu 2,127; woraus man durch eine einfache Rechnung den procentischen Gehalt der Asche an kohlens. Kali und Natron findet.

C. Zusammenstellung.

100 Th. Tannenholzasche enthalten:

a = 18,72	kohlensaures Natron	7,42
	„ Kali	11,30
	Chlornatrium Spuren	
	schwefels. Kali Spuren	
u = 81,28	kohlensauren Kalk	50,94
	Bittererde	5,60
	phosphors. Kalk	3,43
	„ Bittererde	2,90
	„ Manganoxydul Spuren	
	bas. phosphors. Eisenoxyd . . .	1,04
	„ „ Thonerde	1,75
	Kieselerde	13,37
		97,74.

IV. *Asche von der Tannenrinde.*

A. Bestimmung der in Wasser unlöslichen Bestandtheile.

1) 2,684 Grm. Asche enthielten:

kohlensauren Kalk . .	1,744	Grm. oder	64,98	pCt. der Asche
phosphorsaure Erden .	0,372	„ „	13,86	„ „ „
Bittererde	0,025	„ „	0,93	„ „ „
Kieselerde	0,464	„ „	17,28	„ „ „
	2,605		97,05	

2) In 0,372 Grm. phosphorsaure Erden waren:

phosphors. Kalk . . .	0,135	Grm. oder	5,03	pCt. der Asche
„ Bittererde .	0,112	„ „	4,18	„ „ „
„ Eisenoxyd „ Thonerde	0,125	„ „	4,65	„ „ „
	0,372		13,86	

Ferner gaben 0,125 Grm. phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde:

bas. phosphors. Thonerde	0,065	Grm. oder	2,42	pCt. der Asche	
„ „ Eisenoxyd	0,028	„ „	1,04	„ „	„
	0,093		3,46		

B. Zusammenstellung.

100 Th. Tannenrinden-Asche geben:

auflösliche Salze	2,95
kohlens. Kalk	64,98
Bittererde	0,93
phosphors. Bittererde	4,18
„ Kalk	5,03
bas. phosphors. Thonerde . . .	2,42
„ „ Eisenoxyd . . .	1,04
Kieselerde	17,28
	98,81.

Zur Bestimmung der relativen Vertheilung der anorganischen Stoffe im Stamm des Tannenbaums untersuchte ich den Aschengehalt von Holz und Rinde desselben Baums, nachdem beide bei 100 °C. getrocknet worden waren.

5,479 Grm. Tannenholz gaben 0,018 Grm. Asche = 0,328 pCt.
4,704 „ Tannenrinde „ 0,084 „ „ = 1,785 „

Es verhält sich also der Aschengehalt des Holzes zu dem der Rinde wie 5 zu 27.

1500 ℔ Holz enthalten 5 ℔ Asche, in welchem 0,936 ℔ auflösliche und 4,064 ℔ unauflösliche Bestandtheile sind; 1500 ℔ Rinde geben 27 ℔ Asche, von denen die auflöslichen Salze 0,801 ℔ und die in Wasser unlöslichen anorganischen Stoffe 26,199 ℔ betragen.

In Beziehung auf die einzelnen Bestandtheile erhält man beim Einäschern von:

	1500 ℔ Holz		1500 ℔ Rinde
kohlens. Natron . . .	0,371 ℔	} . . .	0,801 ℔
„ Kali	0,565 „		
kohlens. Kalk . . .	2,547 „	. . . .	17,544 „
Bittererde	0,280 „	. . . .	0,251 „
phosphors. Kalk . .	0,171 „	. . . .	1,358 „
„ Bittererde .	0,145 „	. . . .	1,128 „
„ Eisenoxyd .	0,052 „	. . . .	0,281 „
„ Thonerde .	0,087 „	. . . .	0,653 „
Kieselsäure	0,668 „	. . . .	4,665 „

Diese Zahlenangaben beziehen sich zunächst nur auf die relative quantitative Vertheilung der anorganischen Stoffe im Holz und in der Rinde des Stammes. Um die absolute quantitative Vertheilung angeben zu können, müfste noch das Gewichtsverhältnifs, in welchem das Holz und die Rinde des Stammes zu einander stehen, gegeben seyn. — Die Untersuchung der absoluten quantitativen Vertheilung der Mineralsubstanzen im Organismus eines Pflanzenindividuums, zu einer bestimmten Periode seines Lebens, würde gewifs manchen Aufschlufs über die Wirkungsweise derselben geben und näher bestimmen, welchen Antheil sie einzeln an den verschiedenen Functionen des Pflanzenlebens haben.

V. Asche von Tannennadeln.

2,362 Grm. Asche gaben u = 1,675 Grm. oder 70,91 pCt.

In u = 1,684 Grm. waren:

kohlens. Kalk . . .	0,364 Grm.	oder	15,41	pCt. der Asche
phosphors. Erden . .	0,906 „	„	38,36	„ „ „
Bittererde	0,092 „	„	3,89	„ „ „
Kieselerde	0,292 „	„	12,36	„ „ „
	1,654		70,02	

Im auflöslichen Theile waren 0,030 Grm. Schwefelsäure = 1,27 pCt., entsprechend 2,76 pCt. schwefelsaurem Kali; den Chlorgehalt habe ich nicht bestimmt.

3,683 Grm. der bei 100° getrockneten Nadeln gaben 0,062 Grm. Asche = 2,310 pCt. Demnach gaben 1500 ℔ Nadeln 24,25 ℔ unorganische Bestandtheile, von welchen 14,25 ℔ in Wasser unlöslich und 706 ℔ löslich sind.

Hinsichtlich der einzelnen Bestandtheile gaben 1500 ℔ Nadeln beim Einäschern:

kohlensauren Kalk	0,37 ℔
phosphors. Erden	9,30 „
Bittererde	0,94 „
Kieselerde	2,99 „

Der Gehalt an kohlensaurem Kalk beträgt hiernach 7mal weniger als der in der Asche einer gleichen Gewichtsmenge Holz, während der Gehalt an phosphorsaure Erden 20, an Bittererde 3 und an Kieselerde 4mal gröfser ist.

VI. *Asche der Nadeln einer jungen Fichte.*

A. *Bestimmung der in Wasser unlöslichen Bestandtheile.*

1) 2,927 Grm. gaben u = 2,525 Grm. oder 86,30 pCt.

In u — 2,525 Grm. waren:

kohlens. Kalk	1,912	Grm.	oder	65,32	pCt.	der Asche
phosphors. Erden . .	0,244	„	„	8,33	„	„ „
Bittererde	0,054	„	„	1,86	„	„ „
Kieselerde	0,302	„	„	10,31	„	„ „
	2,512			85,82		

2) In 0,244 Grm. phosphors. Erden waren enthalten:

phosphors. Eisenoxyd } „ Thonerde }	0,058	Grm.	oder	1,98	pCt.	der Asche
„ Kalk . . } „ Bittererde }	0,186	„	„	6,35	„	„ „
	0,244			8,33		

3) 0,058 Grm. phosphorsaures Eisenoxyd und phosphors. Thonerde gaben:

bas. phosphors. Thonerde	0,021 Grm.	=	0,71	pCt. der Asche
„ „ Eisenoxyd	0,026 „	=	0,88	„ „ „
	0,047		0,89 [sic]	

B. Bestimmung der auflöslichen Salze.

2,927 Grm. Asche enthielten in ihrem auflöslichen Theile (= 12,70 pCt.) 0,057 Grm. Kieselsäure = 1,94 pCt., entsprechend 3,90 pCt. kieselsaurem Kali; und 0,026 Grm. Schwefelsäure = 0,90 pCt.; welche 1,953 schwefelsaurem Kali entsprechen.

C. Zusammenstellung.

100 Th. Asche von Fichtennadeln gaben:

a = 12,70	kohlens. Alkalien, Chlornatrium	10,72
	schwefelsaures Kali	1,95
	kieselsaures Kali	3,90
u = 86,30	kohlensauren Kalk	63,32
	Bittererde	1,86
	phosphors. Bittererde, „ Kalk	6,35
	bas. phosphors. Eisenoxyd	0,88
	„ „ Thonerde	0,71
	Kieselerde	10,31
		100,00

1,941 Gr. bei 100 °C. getrocknete Fichtennadeln liefsen beim Einäschern 0,121 Grm. Rückstand = 6,25 pCt. Mithin geben 1600 ℔ derselben 100 ℔ Asche, in welchen die einzelnen Bestandtheile in den in der Analyse angegebenen Mengen vorhanden sind.

VII. Asche vom Havanna-Taback.

B. Bestimmung der in Wasser unlöslichen Bestandtheile.

1) 1,732 Grm. gaben u = 1,310 Grm. = 75,65 pCt.

In u = 1,310 Grm. waren enthalten:

kohlensaurer Kalk .	0,886 Grm.	oder 51,14	pCt. der Asche
phosphorsaure Erden	0,162 „	„ 9,35	„ „ „
Kieselsäure	0,145 „	„ 8,37	„ „ „
Bittererde	0,120 „	„ 6,98	„ „ „
	1,313	75,84	

2) 1,580 Grm. gaben u = 1,202 Grm. = 76,07 pCt.

u = 1,202 Grm. enthielten:

kohlensauren Kalk .	0,816 Grm.	oder 51,63	pCt. der Asche
phosphorsaure Erden .	0,138 „	„ 8,73	„ „ „
Kieselerde	0,129 „	„ 8,16	„ „ „
Bittererde	0,114 „	„ 7,21	„ „ „
	1,197	75,63	

B. Bestimmung der auflöslichen Salze.

1) Aus A. ergiebt sich als mittlerer Werth für u 75,86 pCt.; mithin ist a = 24,14 pCt.

2) 1,732 Grm. Asche enthielten in ihrem löslichen Theile 0,072 Grm. Schwefelsäure = 0,86 pCt., entsprechend 7,39 pCt. schwefelsaurem Natron.

3) 1,580 Grm. Asche enthielten 0,0825 Grm. Chlor = 5,22 pCt., entsprechend 8,64 pCt. Chlornatrium.

4) 0,500 Gr. Chlorkalium und Chlornatrium gaben 0,459 Gr. Kaliumplatinchlorid = 0,1402 Grm. Chlorkalium; mithin Chlornatrium = 0,3498 Grm.

Hieraus ergiebt sich das relative Gewichtsverhältnifs von Kali zu Natron wie = 10 : 21 und das von kohlens. Kali zu kohlens. Natron = 1 : 2,47.

Da nun 24,15 Th. auflösliche Salze der Asche ihrem Alkali-Gehalt nach 21,45 Th. kohlensauren Alkalien entsprechen, in welchen 6,18 Th. kohlens. Kali und 15,27 Th. kohlens. Natron sind; da ferner 7,84 Th. kohlens. Natron = 8,64 Th. Chlornatrium, und 7,39 Th. schwefels. Natron = 5,49 Th.

kohlens. Natron, so ergeben sich daraus die procentischen Gewichtsmengen an auflöslichen Salzen in der Asche.

C. Zusammenstellung.

100 Th. *Havanna-Taback-Asche* enthalten:

a = 24,15	kohlensaures Kali	6,18
	kohlensaures Natron	1,94
	schwefelsaures Natron . . .	7,39
	Chlornatrium	8,64
u = 75,85	kohlensaurer Kalk	51,38
	Bittererde	7,09
	phosphorsaure Erden	9,04
	Kieselerde	8,26
		99,92.

VIII. *Asche von Hannöverschem Taback.*

A. Bestimmung der unauflöslichen Bestandtheile.

1,075 Grm. Asche enthielten u = 0,827 Grm. = 76,93 pCt.

In u = 0,827 Grm. waren:

kohlensaurer Kalk .	0,430 Grm.	oder	40,00	pCt. der Asche
Bittererde	0,046 „	„	4,27	„ „ „
phosphors. Erden . .	0,193 „	„	17,95	„ „ „
Kieselerde	0,164 „	„	15,25	„ „ „
	0,833		77,47	

B. Bestimmung der auflöslichen Salzen.

1) Aus A. ergiebt sich a = 23,07 pCt.

2) 1,075 Grm. Asche enthielten 0,0601 Grm. Chlor = 5,58 pCt., und 0,0614 Schwefelsäure = 5,72 pCt.

3) 0,557 Gr. Chlorkalium und Chlornatrium gaben 0,897 Gr. Kaliumplatinchlorid = 0,274 Grm. Chlorkalium; mithin ist Chlornatrium = 0,2829 Grm.

0,274 Grm. Chlorkalium entsprechen 0,144 Grm. Kali
0,2889 „ Chlornatrium „ 0,150 „ Natron.

Also ist das relative Gewichtsverhältnifs von Kali zu Natron in der Asche wie 25 zu 26.

Mit Hülfe dieser Zahlenangaben berechnete ich die procentischen Mengen der einzelnen Salze in der Asche.

C. Zusammenstellung.

In 100 Th. Tabacks-Asche sind:

a = 23,07	kohlensaures Natron	1,61
	schwefelsaures Natron . . .	1,09
	schwefelsaures Kali	11,11
	Chlornatrium	9,24
u = 76,93	kohlensaurer Kalk	40,00
	phosphorsaure Erden	17,95
	Bittererde	4,27
	Kieselerde	15,25
		100,52

IX. *Asche vom Stroh der Feldbohnen.*

A. Bestimmung der in Wasser unauflöslichen Bestandtheile.

1) 3,124 Grm. Asche gaben u = 2,096 Grm. = 67,09 pCt.

In u = 2,096 Grm. waren enthalten:

Kieselsäure	0,249 Grm.	oder 7,97	pCt. der Asche
phosphors. Erden . .	0,358 „	„ 11,45	„ „ „
kohlens. Kalk . . .	1,234 „	„ 39,50	„ „ „
phosphors. Bittererde .	0,160 „	„ 5,13	„ „ „
Bittererde	0,060 „	„ 1,92	„ „ „
	2,061	65,97	

2) In 0,358 Grm. phosphorsauren Erden waren enthalten:

phosphors. Kalk . .	0,201 Grm.	oder 6,43	pCt. der Asche
„ Eisenoxyd / „ Thonerde	0,109 „	„ 3,49	„ „ „
„ Bittererde .	0,048 „	„ 1,53	„ „ „
	0,358	11,65	

B. Bestimmung der auflöslichen Bestandtheile.

1) Da u = 67,09 pCt. ist, so ist a = 32,91 pCt.

2) 3,124 Grm. Asche enthielten 0,0054 Chlor = 0,17 pCt. entsprechend 0,281 Chlornatrium.

3) 2,020 Grm. Asche enthielten 0,0302 Schwefelsäure = 1,49 pCt., welche 3,24 pCt. schwefelsaurem Kali entsprechen.

4) 0,301 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium enthielten 0,1487 Chlorkalium = 0,0936 Kali und 0,1523 Chlornatrium = 0,0808 Natron.

Es verhält sich also in der Asche das Gewicht des Natrons zu dem des Kalis wie 7 zu 8. Hieraus ergiebt sich die Menge des kohlens. Kali und kohlensauren Natron zu 13,32 pCt. und 16,06 pCt.

C. Zusammenstellung.

In 100 Th. Asche vom Bohnenstroh sind:

a = 32,91	kohlensaures Kali	13,32
	kohlensaures Natron	16,06
	schwefelsaures Kali	3,24
	Chlornatrium	0,28
u = 65,97	kohlensaurer Kalk	39,50
	Bittererde	1,92
	phosphorsaurer Kalk	6,43
	phosphorsaure Bittererde	6,66
	phosphors. Eisenoxyd / phosphors. Thonerde	3,49
	Kieselerde	7,97
		98,87.

X. *Asche vom Erbsenstroh* aus Duderstadt.

A. Bestimmung der in Wasser unauflöslichen Bestandtheile.

1) 4,170 Grm. Asche gaben u = 3,010 Grm. = 72,18 pCt.

2) In 2,330 Grm. Asche waren enthalten:

kohlensaurer Kalk . .	1,114 Grm.	oder	47,81	pCt. der Asche
Bittererde	0,094 „	„	4,05	„ „ „
phosphors. Erden . .	0,206 „	„	8,84	„ „ „
phosphors. Bittererde .	0,070 „	„	3,04	„ „ „
Kieselerde	0,182 „	„	7,81	„ „ „
u =	1,666 Grm.	oder	71,55	pCt.

3) 0,206 Grm. phosphorsaure Erden enthielten:

phosphors. Kalk . . .	0,120 Grm.	oder	5,15	pCt. der Asche
„ Bittererde .	0,030 „	„	1,33	„ „ „
„ Eisenoxyd, „ Thonerde	0,055 „	„	2,36	„ „ „
	0,205		8,84	

0,055 Grm. phosphors. Eisenoxyd und phosphors. Thonerde gaben:

bas. phosphors. Thonerde	0,028 Grm.	oder	1,20	pCt. der Asche
„ „ Eisenoxyd	0,021 „	„	0,90	„ „ „
	0,049		2,10	

B. Bestimmung der auflöslichen Bestandtheile.

Nach A. 1) ist u = 72,18 pCt. mithin ist a = 27,82 pCt.

1) 4,170 Grm. enthielten 0,206 Grm. Schwefelsäure = 494 pCt., entsprechend 10,75 pCt. schwefelsaurem Kali.

2) 2,988 Grm. Asche enthielten 0,1017 Chlor = 3,403 pCt., entsprechend 4,64 pCt. Chlornatrium.

3) 0,361 Gr. Chlorkalium und Chlornatrium gaben 0,622 Gr. Kaliumplatinchlorid = 0,1901 Grm. Chlorkalium; mithin ist Chlornatrium = 0,1709 Grm. Da 0,1901 Chlorkalium 0,1201 Kali und 0,1709 Chlornatrium 0,09 Natron entsprechen, so ist das relative Gewichtsverhältnifs von Natron zu Kali in der Asche wie 3 zu 4. Daraus ergeben sich durch die Berechnung für kohlensaures Kali 4,16 pCt. und für kohlensaures Natron 8,27 pCt.

C. *Zusammenstellung.*

In 100 Th. Erbsenstroh-Asche sind enthalten:

a = 27,82	kohlens. Kali	4,16
	kohlens. Natron	8,27
	schwefels. Kali	10,75
	Chlornatrium	4,63
u = 72,18	kohlens. Kalk	47,81
	Bittererde	4,05
	phosphors. Kalk	5,15
	phosphors. Bittererde	4,37
	bas. phosphors. Eisenoxyd	0,90
	bas. phosphors. Thonerde	1,20
	Kieselerde	7,81
		99,10.

XI. *Asche vom Erbsenstroh* aus Mühlhausen in Thüringen.

100 Th. Asche enthielten:

a = 20,05	kohlensaures Kali / kohlensaures Natron	4,34
	schwefelsaures Kali	11,99
	Chlornatrium	3,72
u = 79,95	kohlensaurer Kalk	49,73
	Bittererde	1,38
	phosphorsaurer Kalk	1,15
	„ Bittererde	7,82
	„ Eisenoxyd / „ Thonerde	3,64
	Kieselerde	15,54
		99,31.

6,577 Grm. des bei 100° C. getrockneten Strohs gaben 0,332 Grm. Asche = 5,047 pCt.

1981 ℔ Erbsenstroh gaben demnach 100 ℔ Asche, in

welchem die einzelnen Bestandtheile in den in der Analyse angegebenen Mengen enthalten sind.

XII. *Asche des Kartoffelkrautes.**)

100 Th. Asche gaben:

a = 6,97	kohlens. Kali, kohlens. Natron, schwefels. Kali	4,69
	Chlornatrium	2,28
u = 93,03	kohlens. Kalk	48,68
	Bittererde	3,76
	phosphors. Kalk, „ Bittererde	5,73
	„ Eisenoxyd	1,30
	„ Thonerde	2,75
	Kieselerde	29,81
		100,00.

Da es so aufserordentlich schwierig ist, das Kraut bei aller Sorgfalt ganz frei von allen fremden erdigen Bestandtheilen zu erhalten, so ist hier wahrscheinlich der Kieselerdegehalt etwas zu grofs.

Vergleicht man diese Asche hinsichtlich ihrer auflöslichen und unauflöslichen Bestandtheile mit der der Knollen, so zeigt sich ein aufserordentlicher Unterschied.

Ich erhielt aus den bei 100° C. getrockneten Kartoffeln beim Einäschern derselben 3,3 pCt Rückstand. Dieser enthielt 85,81 pCt. auflösliche und 14,19 unauflösliche Bestandtheile. — Es enthält also die Asche der Kartoffeln gegen 14 mal mehr auflösliche und 6 mal weniger unauflösliche Bestandtheile als das Kraut.

*) Das Kraut, welches zur Aschenbereitung verwendet worden, war aus der letzten Erndte.

Metamorphosen des Albumin's;
von Dr. *H. Hoffmann.*

Von der Ueberzeugung ausgehend, dafs die Lebenskraft das Princip der ideellen *Form* der Organismen, nicht aber der stofflichen Metamorphosen derselben ist, habe ich mich mit Versuchen beschäftigt, deren Zweck die *künstliche* Darstellung derjenigen Materien ist, welche man zu gewöhnlich für die Bildungsproducte jener Lebenskraft ausgiebt. — Nichts kann allerdings auffallender seyn, als in einer Flüssigkeit, welche vorher Albumin enthielt, nach einer kurzen Zeit auch Fibrin vorzufinden; oder dafs an einer andern Stelle das Albumin ganz verschwunden, und Casein an seinen Platz getreten ist. Eine Transformation des einen in das andere ist bei ihrer nahen Verwandtschaft zwar leicht zu erklären, desto schwerer aber auszuführen; man müfste denn die Darstellungsmethoden mittelst der Siedhitze, mit Kali und Salpeter für naturgemäfser halten. Wie weit es mir gelungen ist, dieser Forderung zu genügen, mögen nach dem Folgenden Andere beurtheilen.

1) Bringt man das Serum von frischem Hammelsblut in ein Cylinderglas von 6 Zoll Höhe und $^1/_2$ Zoll Durchmesser, legt man in die Flüssigkeit ein etwa Quadratzoll grofses Stück Haut aus dem Duodenaltheil eines Kalbsdarmes, welcher schon mehrere Tage gelegen hat, und setzt nun das Gefäfs im Wasserbad einer Temperatur von 25 — 35° Ré. aus, wobei die obere Oeffnung des Cylinders offen bleibt, so geschieht Folgendes:

Nach Verlauf von 24 Stunden ist die vorher klare (gelbliche oder röthliche) Flüssigkeit völlig getrübt; einen Tag weiter hat sich ein Bodensatz von $^1/_2$ Zoll Höhe gebildet; nach fünf Tagen ist das Glas über die Hälfte voll eines weisslich scheinenden pulverigen Gerinsels, über welchem eine klare Flüssigkeit steht. Diese, im Anfang alkalisch, hat sich völlig verändert

und zeigt gegen Curcumapapier und blaues Lakmuspapier eine neutrale Reaction. Man kann diese Production längere Zeit fortsetzen, wobei man bemerkt, dafs allmählich weniger Praecipitat sich bildet. Die abfiltrirte Flüssigkeit gerinnt nicht mehr wie Serum, sondern verbreitet beim Erhitzen einen starken Geruch nach Käsematten und bildet auf der Oberfläche eine Haut von weifser Farbe.

2) Wenn das Glas wie oben gefüllt, aber eine Temperatur von nur 8° Ré. angewandt wird, so zeigt sich selbst nach 8 Tagen keine Veränderung; die Reaction ist nach wie vor alkalisch.

3) Wird das Praeparat wie oben zugerichtet und ½ Drachme stinkender Ochsengalle zugesetzt, das Ganze dann einer Temperatur von 30° Ré. ausgesetzt, so ist der Erfolg völlig derselbe wie bei 1). In einem Versuche, wo der Darm aus einem andern Kalbe genommen war, dauerte es etwas länger bis zur Trübung der Flüssigkeit; wahrscheinlich war ein verschiedener Zersetzungsgrad der Därme die Ursache hiervon. — Auch hier war die Reaction des Praecipitats neutral.

4) Wird Serum ohne Membran in einem Cylinderglase der bezeichneten Art mit einer Drachme stinkender Ochsengalle versehen, und einer Temperatur von 30° Ré. ausgesetzt, so zeigt sich nach vier Tagen eine schwache Trübung; am folgenden Tag hat sich ein mehrere Linien hoher Bodensatz gebildet, welcher sich bald vermehrt. Die Flüssigkeit über demselben hat eine schmutzig olivengrüne Farbe. Ihre Reaction bleibt nach wie vor alkalisch. Wird dieselbe aber bis auf die Höhe des Praecipitats abgegossen, so zeigt diefs eine entschieden neutrale Reaction. Hierbei mufs bemerkt werden, dafs die angewandte Galle schon stark Ammoniak entwickelte, was sich mittelst Salzsäure nachweisen liefs.

In Bezug auf 1, 2, 3 ist zu bemerken, dafs auch in längere Zeit gestandenem und schon stinkendem Serum die gleichen Erscheinungen, nur viel langsamer, zu Stande kommen.

Die oben stehende Flüssigkeit bleibt alkalisch im hohen Grad, während das Gerinsel und die umgebende Flüssigkeit neutral reagirt. — Die Membran zeigt nach dem Gebrauch keine wesentliche Veränderung, sie ist aufgeweicht aber völlig zäh wie vorher. Uebler Geruch, welcher früher bemerkt wurde, zeigt sich jetzt nicht mehr. — Ich bemerke hierbei, dafs die Membranen beim Gebrauch völlig von der Flüssigkeit bedeckt und nicht mit der Luft in Berührung waren.

5) Wurde Serum für sich in einem Glase der Wärme von 30° Ré. ausgesetzt, so änderte es sich durchaus nicht, blieb nach wie vor alkalisch, und gerann beim Erhitzen. Nach zwölf Tagen zeigte sich weder Gestank noch Ammoniakentwicklung.

6) Wurde eine dünne Zuckerlösung mit etwas Galle vermischt, so zeigte sich noch nach 12 Tagen die Flüssigkeit neutral. Es fand keine Gasentwicklung Statt, und die Flüssigkeit schmeckte stark bittersüfs, wie zu Anfang.

7) Wurde Serum in gleicher Quantität wie bei 1, mit einer Drachme Speichel versetzt und der Blutwärme ausgesetzt, so änderte sich dasselbe nicht und blieb noch nach zehn Tagen alkalisch.

8) Wurde das Präcipitat auf dem Filter ausgewaschen, so zeigte es eine rein milchweifse Farbe. Mehrtägiges Kochen hatte keine andere Wirkung auf dasselbe, als dafs es zusammenbackte in der Form lockeren Zellgewebes. Dabei verbreitete sich starker Käsegeruch.

9) Wurde das weifse Gerinsel einer dünnen Kalilösung beigemischt und gelinde erwärmt, so löste es sich völlig zur klaren Flüssigkeit auf. Aus dieser Lösung konnte es durch Essigsäure wieder niedergeschlagen werden. In weiterm Zusatz von Essigsäure löste es sich allmählich wieder auf.

10) Durch Erhitzung geronnenes Albumin aus demselben Serum verhielt sich vollkommen wie bei 9.

11) Das Praecipitat mit einer Mischung von zehn Theilen Wasser und ein Theil Essigsäure übergossen löste sich bei 30° Ré. nicht. Wurde aber die Mischung aus gleichen Theilen Wasser und Essigsäure gemacht, so löste es sich beim Stehenlassen zum Theil auf. Aus dieser Lösung wurde es durch Blutlaugensalzsolution völlig niedergeschlagen. Wurde eine Probe dieser sauren Lösung abgedampft, so bildete sich auf der Oberfläche eine deutliche Haut.

12) Fibrin, aus demselben Blut durch Auswaschen des Blutkuchens erhalten, wie bei 11 mit Essigsäure und Wasser behandelt, und auf 30° Ré. anhaltend erwärmt, hatte sich nach 14 Tagen noch nicht gelöst, sondern nur aufgelockert.

13) Präcipitat mit Wasser übergossen und bei 30° Ré. hingestellt, hatte sich nach 14 Tagen nicht verändert; die Flüssigkeit war klar und neutral. Ganz so fand ich das Fibrin aus demselben Blut.

14) Wurde das Praecipitat mit verdünntem Alkohol behandelt, so löste es sich weder in der Kälte noch bei der Blutwärme binnen 2 Tagen.

15) Das Präcipitat mit Kalkwasser übergossen und der Blutwärme ausgesetzt, löste sich nicht auf.

16) Dasselbe gilt vom Barytwasser.

17) In verdünnter oder concentrirter Solution von phosphorsaurem Natron löste es sich beim Erwärmen nicht auf.

Ich habe von einem Präcipitat der bezeichneten Art die Asche bestimmt. Dasselbe war aus Kalbsblut dargestellt worden.

Auf 0,340 Grm. Substanz kamen 0,014 Grm. Asche, also 4,11 pCt.

Die Substanz war mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen worden.

Die Elementaranalyse mittelst der Verbrennung, welche Herr Dr. Wilh. Hofmann auszuführen die Güte hatte, ergab auf 100 Theile des aus Hammelblut dargestellten und mit Wasser

Alkohol und Aether ausgewaschenen Substanz, Wasserstoff = 7,725, und Kohlenstoff = 55,892. — Diefs sind die nämlichen relativen Verhältnisse von Kohlenstoff und Wasserstoff, die man im Fibrin und Casein gefunden hat.

Aus dem Erwähnten ergibt sich, dafs das Albumin des Blutserums auf die bezeichneten Weisen in eine mit Casein oder Fibrin identische Form übergeführt werden kann.

Nimmt man an, dafs die mitgetheilte Transformation auf der Bildung einer Säure beruht, z. B. Milchsäure, was zufolge der veränderlichen Reaction wahrscheinlich ist, so wird man veranlafst, bei der hier erwähnten Wirkung der Schleimhaut an einen ähnlichen Procefs bei der Milchbildung zu denken.

Da in der Milch sowohl lösliches als geronnenes Casein vorkommt, und da ferner Milchmetastasen zur Zeit mehr für als gegen sich haben, so fühlt man sich zu dem Schlufs geneigt, dafs die Wirkung der Secretionsapparate, welche man als multiplicirte Hautoberflächen betrachten mufs, durch das mitgetheilte Experiment künstlich nachgeahmt wird, und somit dieser Procefs mit gewöhnlichen chemischen Vorgängen identificirt ist; eine Annahme, welche die besten Autoritäten für sich hat.

Ueber die Säuren des Magensaftes;

von *C. Enderlin,* Dr. med.

Eine vor kurzer Zeit in Giessen erfolgte Hinrichtung eines Verbrechers gab mir Gelegenheit, den Inhalt des Magens desselben einigen Versuchen zu unterwerfen. Ohngefähr vierundzwanzig Stunden nach geschehener Enthauptung erhielt ich denselben durch die Güte des Herrn Professor Wilbrand. Er befand sich gröfstentheils in fein zertheiltem Zustande, hatte das Ansehen

eines röthlichen Breies und hielt noch einige Stückchen unversehrter grüner Bohnen eingemengt. Die rothe Färbung schien durch rothen Wein hervorgebracht.

Er hatte einen ziemlich stark sauren Geschmack, zugleich adstringirend, unangenehmen Geruch und röthete stark blaues Lakmuspapier. Ich extrahirte denselben vollkommen mit heifsem Wasser, filtrirte die Lösung vom ungelösten Rückstande ab und destillirte das Filtrat bei gelindem Feuer in einem Kolben zur starken Syrupdicke ab. Das Feuer wurde gegen Ende der Operation, um jede Zerstörung des Rückstandes zu verhindern, noch mehr gemäfsigt.

Zu einer Probe des Destillates, das Lakmus röthete, setzte ich einen Tropfen salpetersaures Silberoxyd, wodurch die Flüssigkeit opalisirend wurde, ohne deutlichen Niederschlag abzusetzen.

Der ganze Rest wurde nun mit drei Tropfen reinen Aetzkalis versetzt, durch Abdampfen concentrirt, mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure angesäuert und salpetersaures Silberoxyd zugesetzt. Es entstand ziemlich bedeutende Fällung. Der Niederschlag sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und in einem Porzellantiegel geschmolzen wog . . . . 0,157 Gr.
welche Menge Chlorsilber entsprechend ist . . . . 0,040 Gr.
Salzsäure.

Aufser Salzsäure enthielt das Destillat Buttersäure, jedoch keine Spur Essigsäure.

Der Rückstand im Kolben wurde herausgegossen, letzterer ausgespült und die Flüssigkeit, die noch stark sauer reagirte, mit kohlensaurem Natron neutralisirt, zur Trockne verdampft und mit gewöhnlichem Alkohol wiederhohlt extrahirt.

Die alkoholische Lösung versetzte ich mit Schwefelsäure tropfenweise, und filtrirte von dem Niederschlage die schwefelsauren Salze ab. Das Filtrat verdünnte ich mit Wasser, digerirte bis zum Verschwinden aller sauren Reaction mit frisch

bereitetem kohlensauren Baryt. Die Flüssigkeit wurde vom Niederschlag abfiltirt, letzterer genau mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat so lange mit einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd versetzt, als ein Niederschlag entstand. Das Filtrat, zur Syrupdicke verdunstet, setzte keine Krystalle von milchsaurem Zinkoxyd ab, wohl aber enthielt dasselbe Chlorzink. Die syrupdicke Flüssigkeit wurde ganz von Alkohol gelöst. Der Inhalt des Duodenums enthielt gleichfalls weder milchsaure noch essigsaure Salze.

Chemische Untersuchung des Masopins, eines neuen harzartigen Körpers;

von *Friedr. Aug. Genth.*

V. Ortigosa brachte vor mehreren Jahren den eingetrockneten Saft eines Mexicanischen Baumes aus seiner Heimath mit, welchen ich, auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Liebig, einer chemischen Untersuchung unterwarf. Leider fehlt mir der Name des Baumes, und soviel, wie Nichts, ist mir von seinen Eigenschaften und seiner Anwendung bekannt. Nach Ortigosa's Aussage soll der Baum häufig in Mexico wachsen, und von den Eingebornen „Dschilte“ genannt werden; den Saft sollen die Mexicanischen Weiber kauen.

Der zur Untersuchung bestimmte Stoff war eine cylinderförmige Masse von 9″ Höhe und 4″ Durchmesser, derb, voller Blasenräume, rissig, matt, beim Schneiden und andern mechanischen Einwirkungen glänzend werdend; leicht. Zwischen den Fingern wird die Masse weich. Beim Kauen fast geschmacklos; der Geruch ist auffallend stark und deutlich nach altem Käse.

Ein Theil des Saftes wurde, nachdem er möglichst zerkleinert war, mit Wasser ausgekocht, und hierdurch der Käsegeruch ziemlich entfernt. Das Wasser war etwas gefärbt, und reagirte nun schwach sauer.

Der mit Wasser ausgekochte Körper war jetzt weich, zäh, und liefs sich in lange elastische Fäden ausziehn, wie Caoutschouk.

Er wurde jetzt mit absolutem Alkohol digerirt. Nach dem Erkalten des Alkohols schieden sich weifse, krystallinische Flokken ab; durch Wasser wurde der durch Alkohol extrahirte Körper vollständig gefällt. Der auf diese Weise dargestellte Körper ist es, dessen Untersuchung ich unternahm.

Was durch Alhohol nicht gelöst wurde, war Caoutschouk.

Auf die beschriebene Art erhalten, ist der Körper schneeweifs, pulverig, sehr leicht, zwischen den Fingern klebrig werdend, geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether.

Aus Aether krystallisirt er in weifsen, seidenglänzenden Nadeln, oder in, gewöhnlich büschelförmig gruppirten, Säulchen, deren Krystallgestalt nicht genau zu erkennen ist, aber zur Formation der geraden rhombischen Säule zu gehören scheint.

Die Krystalle lassen sich schmelzen und verbreiten dabei einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch.

Der Schmelzpunkt der Krystalle ist bei 155° C. Die geschmolzenen Krystalle erstarren zu einer amorphen, glasähnlichen, spröden Masse von muscheligem Bruch, welche das Licht stark bricht; sie sieht weingelb aus, das Strichpulver ist schneeweifs; der Schmelzpunkt des amorphen Körpers ist nach zwei Bestimmungen bei 69° und 70° C.

Für diesen Körper schlage ich den Namen Masopin vor, von μασάϑειν kauen und ὄπος der Baumsaft.

Zur Analyse wurde das aus Aether krystallisirte, geschmolzene Masopin angewendet.

Folgendes sind die Resultate der Analyse:

0,356 Grammen gaben 1,082 CO_2 und 0,367 HO.

Diefs entspricht folgender procentischen Zusammensetzung:

C = 83,53
H = 11,45
O = 5,02.

Bei einer zweiten Verbrennung erhielt ich aus 0,381 Masopin 1,156 CO_2 und 0,395 HO, welches folgende procentische Zusammensetzung giebt:

C = 83,39
H = 11,52
O = 5,09.

Hiernach liefse sich die Formel berechnen: C_{22} H_{18} *) O. Diefs giebt nach Procenten:

	berechnet		gefunden		
C =	83,69	—	83,53	—	83,39
H =	11,28	—	11,45	—	11,52
O =	5,02	—	5,02	—	5,09.

Durch trockne Destillation des Masopins erhielt ich eine braune, dickflüssige, ölartige Masse, welche sauer reagirte. Um die Säure zu binden, wurde sie mit Ammoniak haltigem Wasser gekocht.

Das Oel wurde über Kalkhydrat rektificirt. So erhielt ich es weingelb und dünnflüssig, von einem angenehmen, Ingwer-ähnlichen Geruch.

Zu einer Verbrennung wurden 0,523 Grammen genommen. Diese gaben 1,675 CO_2 und 0,540 HO. Diesem entspricht die procentische Zusammensetzung:

C = 88,02
H = 11,49.

Die an Ammoniak gebundene Säure wurde mit Chlorwasser-

*) H = 12,5.

stoffsäure versetzt, wobei perlmutterglänzende Blättchen, ähnlich denen der Borsäure, herauskrystallisirten. Da sie noch unrein waren, wurde die Säure an Kalk gebunden, und wieder durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden, wodurch ich sie in feinen, blendend weifsen Nadeln krystallisirt erhielt.

Da die Menge zu gering war, um eine genauere Untersuchung damit anstellen zu können, wurde mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak das Silbersalz dargestellt.

Es ist blendend weifs, wird, jedoch nicht sehr leicht, durch's Licht geschwärzt, sogleich aber beim Kochen; es ist unlöslich in Wasser.

Beim Verbrennen riecht es deutlich nach Zimmt.

Nur eine Atomgewichtsbestimmung konnte gemacht werden:

199,5 Silbersalz gaben 845 Milligr. Silber.

Diefs entspricht der procentischen Zusammensetzung:

Ag O = 45,49
Säure = 54,51,

wonach das Atomgewicht der Säure 1743 wäre; diefs stimmt zunächst mit dem der Zimmtsäure überein.

Eine Parthie Masopin wurde mit Salpetersäure behandelt. Anfangs ist die Einwirkung sehr heftig; nach langem Kochen wird es endlich zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, die beim weiteren Abdampfen eine zähe, dem geschmolzenen Zucker ähnliche, Masse bildet. Diese ist in Wasser leicht auflöslich mit gelber Farbe. Durch Ammoniak und Kali etc. wird sie ebenfalls gelöst; die Lösung ist dunkelbraun gefärbt.

Das Ammoniaksalz bildet fast mit allen Metalloxyden unlösliche Niederschläge; sie sind bis auf sehr geringe Nüancen ins Rothe und Grüne alle schmutzig gelblich weifs, flockig bis flokkigpulverig.

Zur Analyse wurde das Silbersalz aus dem Ammoniaksalze und salpetersaurem Silberoxyd dargestellt.

0,404 Silbersalz gaben 0,171 Silber = 45,46 pCt. Ag O.

0,417 Silbersalz gaben 0,1765 Silber = 45,57 pCt. Ag O.

Nach der ersteren Bestimmung ist das Atomgewicht der Säure = 1742, nach der zweiten 1734,5.

0,326 Silbersalz gaben 0,360 CO_2 und 0,099 H_2O.

Diefs giebt in Procenten:

C = 30,35
H = 3,37.

Der Stickstoff konnte aus Mangel an Materie nicht bestimmt werden.

Aus dem gefundenen Kohlenstoff und Wasserstoff läfst sich für's Silbersalz folgende Formel berechnen:

$$C_{13} H_8 (N + O)_x + Ag O.$$

Aufforderung an die Herren Chinin-Fabrikanten.

Die Chinasäure ist durch die neu entdeckten Verwandlungs-Produkte, die aus ihr hervorgehen, für die Chemiker von unerwarteter Wichtigkeit geworden. Wir fordern daher die Herren Chinin-Fabrikanten auf, von den Hunderten und Tausenden von Pfunden Chinasäure, welche bei der Chinin-Gewinnung verloren gehen, für den Bedarf der Wissenschaft einen Theil zu erhalten und in den Handel zu bringen.

Die Red.

Ausgegeben am 15ten Mai 1843.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE

XLVI. Bandes zweites Heft.

Ueber die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel;

von *J. Berzelius.*

(Aus den Kongl. Vet. Acad. Handl. für das Jahr 1842, übersetzt von Dr. Wiggers.)

Wiewohl Schwefel und Phosphor zu den Grundstoffen gehören, welche schon sehr oft der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen sind, so waren doch ihre Verbindungen untereinder bis jetzt so wenig bekannt, dafs es nicht mit Sicherheit ausgemittelt ist, ob sie als wirkliche chemische Verbindungen, oder nur als einfache Zusammensetzungen zu betrachten sind. Mitscherlich hat gezeigt, dafs der Phosphor, wenn man ihn in gelinder Wärme mit einer gewissen geringeren Quantität Schwefel zusammenschmilzt, eine flüssige Verbindung liefert, aus welcher sich reiner Phosphor in Krystallen absetzt. Es ist lange bekannt gewesen, dafs wenn man umgekehrt den Schwefel mit einer geringeren Portion Phosphor zusammenschmilzt, eine flüssige Verbindung erhalten wird, woraus gelbe Krystalle anschiessen, die dem Schwefel ähnlich sind, und welche für Schwefel gehalten wurden, bis Dupré *) vor einigen Jahren zeigte, dafs sie auch Phosphor enthalten, und angab, dafs sie nach seiner Ana-

*) Ann. de chim. et de phys. Tom. LXXIII. p. 435. und diese Annalen Bd. XXXVII. S. 119.

lyse aus 1 Aequivalent Phosphor und 6 Atomen Schwefel bestehen. Den flüssigen Theil, woraus diese Krystalle angeschossen waren, fand er aus 1 Aeq. Phosphor und 1 At. Schwefel zusammengesetzt, und er beschrieb davon verschiedene seiner äufseren Eigenschaften.

Die älteren Chemiker, welche uns Nachrichten über die Vereinigung des Schwefels mit Phosphor überliefert haben, bemerken, dafs dabei zuweilen eine so heftige Explosion stattfinde, dafs das Gefäfs zerschlagen und die brennende Verbindung sehr gefahrvoll für den, welcher den Versuch anstellt, umhergeworfen werde. Man vermuthete, dafs die Ursache der Explosion in einer augenblicklichen Zersetzung des Wassers liege.

Die Ausmittelung dieser Verhältnisse schien mir schon längst von Wichtigkeit, und da ich bei der Herausgabe einer neuen deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie etwas über die Sulfide des Phosphors und deren Verhalten zu Schwefelbasen anführen zu können wünschte, so beschlofs ich, die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen, über deren Verlauf ich hier der K. Academie Bericht erstatte.

Aber bevor ich die Darstellung meiner Versuche beginne, will ich an einige Verhältnisse des Phosphors erinnern, die damit im genauesten Zusammenhang stehen.

Der Phosphor hat, gleichwie der Schwefel, Kohlenstoff, Kiesel u. s. w. verschiedene allotropische *) Modifikationen. Diese sind 1) die gewöhnliche Form des Phosphors als durchsichtiger, fast farbloser, in der Kälte krystallinischer Körper; 2) der milchweifse

---

*) Dieser in der Wissenschaft noch nicht allgemein gebräuchliche Ausdruck bedeutet die chemisch verschiedenen Zustände, in welchen derselbe Grundstoff vorkommen kann, z. B. Diamant, Graphit und Holzkohle, welche die allotropischen Zustände des Kohlenstoffs sind. Man sehe im Uebrigen Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, 1841, Th. II.

Zustand, worin er weich, undurchsichtig und weifs ist, und worin er zum Schmelzen einige Grade höhere Temperatur erfordert, wodurch er denn in den gewöhnlichen Zustand übergeht, und 3) der rothe Zustand, in welchen er durch fortgesetzte Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts kommt, und worin er auch in dem luftleeren Raume des Barometers übergeht. In diesem Zustande raucht er nicht in der Luft, wie die beiden vorhergehenden, und er gebraucht zur Verflüchtigung eine viel höhere Temperatur wie jene, wodurch er dann aber in den gewöhnlichen Zustand übergeht. — Von diesen allotropischen Zuständen scheint sich der erste nnd letzte in den Verbindungen des Phosphors mit andern Körpern erhalten zu können. Wir haben zwei Oxyde des Phosphors, ein gelbes oder orangefarbenes und ein dunkelrothes; das erstere wird bei gewöhnlicher Temperatur der Luft, das letztere durch die Verbrennung des Phosphors in der Luft oder in Sauerstoffgas gebildet. Wir haben zwei bestimmt verschiedene Phosphorsäuren, die Pyrophosphorsäure und die gewöhnliche Phosphorsäure; die erstere wird in höherer Temperatur gebildet und die letztere durch Oxydation auf nassem Wege. Die dritte Phosphorsäure, Graham's Metaphosphorsäure, ist keine besondere isomerische Modification der Phosphorsäure, sondern, gleichwie die mehreren Modificationen der Weinsäure*), eine Verbindung von einem pyrophosphorsauren Salz oder von wasserhaltiger Pyrophosphorsäure mit wasserfreier Phosphorsäure, die dabei als Paarling in die Verbindung eintritt **); es giebt keine Phosphorsäure, welche durch 1 Atom Basis neutralisirt wird, was am besten dadurch widerlegt wird, dafs sich die analysirten sogenannten Metaphosphate, welche, gleichwie die entsprechenden weinsauren Salze, im concentrirten Zustande terpentinähnlich klebrig sind, mit den entsprechenden weinsauren Salzen überein-

*) Jahresbericht für Physik und Chemie. 1840. S. 339.

**) Eine Ansicht, die von Liebig zuerst aufgestellt wurde (s. diese Annal. Bd. XXVI. p. 142.).

9*

stimmend als Verbindungen von 1 Atom wasserfreier Phosphorsäure bald mit 1 bald mit 2 Atomen von dem pyrophosphorsauren Salz, und vielleicht auch noch in anderen Verhältnissen, herausgestellt haben. Ich halte mich also völlig zu der Annahme berechtigt, dafs die sogenannte Metaphosphorsäure ein vollkommenes Seitenstück zu den Verbindungen ist, welche Fremy *Tartralsäure* und *Tartrelsäure* genannt hat.

Aufserdem haben wir zwei Phosphorwasserstoffgase, eins, welches sich von selbst in der Luft entzündet, und eins, welches nicht selbst entzündlich ist, und welche nach den vortrefflichen Versuchen von H. Rose aus dem einen in das andere verwandelt werden können, ohne die geringste Veränderung in ihrer Zusammensetzung zu erfahren.

Derselbe ausgezeichnete Chemiker hat uns auch mit zwei Phosphorstickstoffen bekannt gemacht, von denen der eine, gebildet bei sorgfältiger Vermeidung von Wärme, farblos ist, und der andere, gebildet unter Mitwirkung von Wärme, eine braune und während des Glühens fast schwarzbraune Farbe hat, wiewohl die Farbe beim Erkalten wieder heller und fast weifs, aber durch wiederholtes Erhitzen immer wieder dunkler wird.

Wir werden im Folgenden finden, dafs dasselbe auch bei den Schwefelverbindungen des Phosphors stattfindet, von denen ich zunächst diejenigen anführen will, welche ohne Anwendung eines höheren Wärmegrades, als + 100°, entstehen.

1) *Phosphorsulfuret.* Wird trockner und reiner Phosphor in einem Gefäfs abgewogen, welches Wasser enthält und mit diesem vorher gewogen worden ist, dann auf 4 Atomgewichte oder 2 Aequivalentgewichte Phosphor 1 Atomgewicht reinen Schwefels*) in kleinen Stücken hinzugefügt, und nun das Gefäfs bis zu ungefähr + 60° erhizt, entweder im Wasserbade,

---

*) Der zu allen diesen Versuchen angewandte Schwefel war natürlich krystallisirter und völlig durchsichtig.

oder in einer Kachelofennische, so schmilzt der Phosphor und er löst dann den Schwefel sehr rasch auf.

Ich habe den Phosphor auch in ein trocknes Proberohr eingewogen, den abgewogenen Schwefel dann hinzugefügt, das Rohr luftdicht verkorkt und nach ½ Stunde einer Temperatur von + 60° ausgesetzt, worin sich beide ganz ruhig vereinigten. Die Veränderung, welche in der relativen Quantität der abgewogenen Körper durch den Luftgehalt des Rohrs bewirkt werden kann, ist zu unbedeutend, als daſs sie bei dieser Gelegenheit einen bemerkenswerthen Einfluſs ausübt.

In beiden Fällen wird eine flüssige farblose Verbindung erhalten, die man völlig wasserhell bekommen kann, und welche das Licht stark bricht. Sie erstarrt nicht bei 0°, aber einige Grade darunter nimmt sie feste Form an und bildet dann ein Gewebe von weiſsen, halb durchsichtigen, mikroskopischen Krystallen, die wieder schmelzen, wenn man sie in einer Temperatur von 0° oder einigen Graden darüber verweilen läſst. Diese Verbindung läſst sich in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas unverändert überdestilliren. Ihr Gas ist farblos, das Destillat wasserklar und es haftet nicht an dem Glase, sondern es flieſst in abgerundeten Massen wie Oel in Wasser*).

Sie raucht in der Luft und oxydirt sich zu phosphoriger Säure, wie gewöhnlicher Phosphor, während die Schwefelquantität in dem Liquidum unaufhörlich vermehrt wird. Sie fängt leicht Feuer, wenn sie von einem porösen Körper eingesogen ist und damit dem Zutritt der Luft ausgesetzt wird; sie erhitzt sich dann rasch bis zur Entzündung. In Wasser kann sie bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aufbewahrt werden, besonders wenn das Wasser durch Auskochen von Luft befreit, die Flasche

---

*) Dieſs ist dieselbe Verbindung, welche erhalten wird, wenn man Phosphor mit einer Lösung von Kali- oder Natron-Hepar in Alkohol digerirt, welche Bereitungsmethode von Böttger angegeben worden ist.

ganz angefüllt und gut verschlossen worden ist. In lufthaltigem Wasser oxydirt sich der Phosphor allmälich auf Kosten der Luft, in dem Maafse, wie das Sauerstoffgas wieder ersetzt wird, wodurch sich die Quantität des Schwefels in dem Uebrigen vermehrt. Aber diese Veränderung geht so langsam vor sich, dafs man sie mehrere Wochen lang in einem offenen Gefäfse unter Wasser erhalten kann, ohne dafs sie sich bemerkenswerth verändert. Wird sie dagegen mit Wasser gekocht, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas mit den Wasserdämpfen; aber auch diese Zersetzung findet sehr langsam statt.

Mit kaustischem Kali erleidet sie in der Kälte wenig Veränderung, es giebt sich ein schwacher Geruch nach Phosphorwasserstoffgas zu erkennen, und das Liquidum liegt sichtlich unverändert darunter. Werden sie mit einander gekocht, so löst sich das Phosphorsulfuret allmählig auf. War das Alkali nicht im Ueberschufs vorhanden, so bleibt zuletzt Phosphor übrig und die Flüssigkeit enthält phosphorsaures Kali, Kaliumsulfhydrat und ein Multisulfuretum von Kalium. Ist aber das Kali im Ueberschufs zugegen, so entsteht in der Lösung, wenn aller Schwefel ausgezogen worden ist, unterphosphorigsaures Kali, unter Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas. Auf diese Weise wird keine Verbindung eines Phosphorsulfids mit Schwefelkalium erhalten. Digerirt man es mit einer Lösung von einfachem Schwefelkalium, K S, in Wasser, so verwandelt sich dieses in ein Multisulfuretum, unter Zurücklassung von ungelöstem Phosphor.

Wenn bei dem Zusammenschmelzen des Phosphors und Schwefels die Quantität des Phosphors auch nur ein wenig gröfser ist, wie das Gewicht von 2 Aequivalenten Phosphor auf 1 Atom Schwefel, oder wenn man in dieser Verbindung bei + 50° ein wenig Phosphor auflöst, und die Lösung alsdann bis auf + 10° erkalten läfst, so schiefst der aufgelöste Phosphor daraus in

Krystallen an, ein Beweis, dafs sie nur ein Gemenge von geschmolzenem Phosphor mit dem Phosphorsulfuretum war.

2) *Unterphosphoriges Sulfid.* Schmilzt man 2 Atomgewichte oder 1 Aequivalentgewicht Phosphor auf die vorhin angeführte Weise mit 1 Atomgewicht Schwefel zusammen, so vereinigen sie sich ebenfalls zu einem flüssigen Körper, der beim Erkalten flüssig bleibt. Gewöhnlich ist er nach dem Zusammenschmelzen ein wenig trübe, aber wenn dasselbe ohne Wasser in einem fortwährend luftdicht verschlossen gehaltenen Proberohr geschah, so klärt er sich, und er zeigt sich dann blafsgelb und vollkommen klar mit dem Schimmer, welchen stark lichtbrechende Flüssigkeiten zeigen, wenn sie in einem ½ Zoll weiten Rohr enthalten sind. Er hat einen höchst ekelhaften Geruch, gleichzeitig nach phosphoriger Säure, die sich rauchförmig von seiner Oberfläche entwickelt, so bald er mit der Luft in Berührung kommt, und nach Chlorschwefel, welcher sein eigentlicher Geruch zu seyn scheint. Er klebt an alles Trockne, was er berührt, und haftet hartnäckig an den Fingern, so dafs sie nicht anders von dem Geruch und von der Eigenschaft zu rauchen und im Finstern zu leuchten befreit werden können, als entweder nach mehreren Stunden, wo sich der Phosphor oxydirt hat, oder durch Einreiben der Finger mit Oel, welches dann wieder mit Seife weggewaschen wird. Durch Seife und Wasser allein erreicht man diesen Zweck nicht. In der Temperatur, worin das Phosphorsulfuretum erstarrt, bleibt er flüssig, aber in einem Gemenge von Kochsalz und Schnee erstarrt er zu einem Gewebe von feinen, weifsen, mikroskopischen Krystallen. In einer sauerstoffgasfreien Atmosphäre kommt er bei einer niedrigeren Temperatur, wie der Schwefel, ins Sieden, aber er hat einen höheren Siedepunkt, wie der Phosphor. Sein Gas ist vollkommen farblos und das Destillat ist klar, blafsgelb und durchsichtig.

Er entzündet sich sehr leicht in der Luft. Ein Versuch, ihn mit trocknem Papier von einer Flasche oder von einem Rohr

abzuwischen, endigt gewöhnlich mit seiner Entzündung. Ist er von einem porösen Körper eingesogen, so fängt er ebenfalls an sich zu erhitzen und sich früher oder später zu entzünden. Dagegen entzündet er sich nicht in der Luft, wenn man ihn auf ein trocknes Uhrglas bringt, wiewohl er sich unaufhörlich oxydirt. Ich habe mit Sorgfalt sein Verhalten, sowohl in trockner, als auch in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft studirt und gefunden, dafs er sich sehr verschieden verhält.

Es wurden ein paar Grammen davon in einem Uhrglase auf eine Glasscheibe gestellt, daneben ein anderes Uhrglas gesetzt, welches reines Wasser enthielt, und über beide eine Glasglocke gesetzt, unter deren Rande an einer Stelle ein Keil geschoben wurde, um unter der Glocke einen Luftwechsel zu gestatten. Die Glocke füllte sich in kurzer Zeit mit einem weifsen Rauche, der sich allmählig niederschlug, sowohl auf die Innenseite der Glocke, als auch auf die Glasscheibe. Dieser Rauch verminderte sich, nachdem der Sauerstoffgasgehalt in der Glocke in Folge des weniger leichten Luftwechsels vermindert worden war, aber er dauerte doch fort. Nach einigen Tagen wurde die Glocke abgehoben, und der Beschlag auf ihrer Innenseite abgespült. Er war scharf sauer und gab mit Chlorbarium einen starken Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und, nachdem dieser abgeschieden worden war, entstand auf Zusatz von kaustischem Ammoniak ein ähnlicher reichlicher Niederschlag von basisch phosphorsaurer Baryterde. Das Wasser in dem Uhrglase war auch sehr sauer, und um das unterphosphorige Sulfid hatte sich ein Ring von einem scharf sauren Liquidum angesammelt; beide enthielten Schwefelsäure und Phosphorsäure. Da keine von diesen Säuren bei gewöhnlicher Temperatur der Luft flüchtig ist, so ergiebt sich daraus, dafs sich das unterphosphorige Sulfid hauptsächlich nicht oxydirt hat, so lange es noch flüssig war, sondern dafs sich seine Bestandtheile erst, nachdem es in Gasform von der feuchten Luft berührt wurde, zu wasserhaltigen Säuren

oxydirten, welche den dicken Rauch hervorbringen und sich dann auf die in der Nähe befindlichen Körper niederschlagen.

Ganz anders verhält es sich in trockner Luft. Ich bereitete das unterphosphorige Sulfid in einem Proberohr, öffnete nach dem Erkalten den Pfropf und schob diesen so lose wieder hinein, dafs ein allmähliger Luftwechsel stattfinden konnte. So blieb es drei Wochen lang sich überlassen. Unter dem Pfropf bildete sich während der Zeit eine Schicht von phosphoriger Säure in fester Gestalt, welche aus der hineinkommenden Luft aufser deren Sauerstoff alle Feuchtigkeit derselben aufnahm. Allmählich bedeckte sich der leere Theil des Rohrs mit einer braunen Bedeckung, die sich auch auf der Oberfläche des Liquidums bildete, von der sie, wenn das Rohr gelinde gerüttelt wurde, bis auf den Boden niedersank. Diefs geschah während der Zeit mehrere Male, um das unveränderte Liquidum in völliger Berührung mit der Luft zu erhalten. Nach Verlauf der angeführten Zeit war noch viel von dem unterphosphorigen Sulfide unzersetzt übrig, auf dessen Boden sich eine Portion von der braunen, halbflüssigen Masse befand, aufser verschiedenen gelben Krystallen, auf welche ich weiter unten wieder zurückkomme.

Als der Pfropf herausgezogen wurde, entzündete sich die weifse Masse unter demselben; aber sie wurde gelöscht, als das Rohr sogleich mit Wasser gefüllt wurde. Die braune Masse, welche die Innenseite des Rohr bekleidete, zeigte, nachdem das Wasser hinzugekommen war, hier uud da gelbe Flecke, und sie wurde bald davon durchdrungen und ganz und gar gelb. Das Wasser hatte sich in eine gelbe Milch verwandelt, die mit einer Pipette mit der Vorsicht herausgenommen wurde, dafs nichts von dem unterphosphorigen Sulfid mitfolgte. Darauf wurde neues Wasser darauf gegossen und nach einer halben Stunde mit derselben Vorsicht wieder abgenommen.

Aus der gelben Milch setzte sich ein schön gelbes Pulver ab, ohne dafs sich die Flüssigkeit klärte. Sie wurde daher in

eine Wärme von ungefähr 60° gebracht, worin sie wasserklar wurde, unter Abscheidung eines schön gelben Pulvers, welches einen geringen Stich in's Orange hatte. Das Liquidum enthielt Schwefelsäure und Phosphorsäure, und das gelbe Pulver gab sich als Phosphoroxyd in derselben Modification zu erkennen, wie das, welches nach Leverrier's Methode erhalten wird, wenn man Phosphorchlorid dem Zutritt der Luft aussetzt. Der braune zähe Körper, welcher die Innenseite des Rohrs bekleidete, war also ein Gemenge von schwefelsaurem und phosphorsaurem Phosphoroxyd, welches durch Wasser in Phosphoroxydhydrat und in wasserhaltige Säuren zersetzt wurde. Eine Portion von dem gut ausgewaschenen und getrockneten Oxyd wurde in Königswasser aufgelöst und die Lösung mit Chlorbarium vermischt; aber es entstand dadurch kein Niederschlag, woraus sich ergiebt, dafs keine Schwefelverbindung darin enthalten war.

Ich bin überzeugt, dafs das unterphosphorige Sulfid auf diese Weise die am wenigsten kostbare und leichteste Methode darbietet, um Phosphoroxyd zu bereiten, wenn man flüssiges unterphosphoriges Sulfid in eine mit trockner Luft gefüllte Flasche giefst, dieselbe mit einem Kork verschliefst, durch welchen ein kurzes Chlorcalciumrohr geht, und dann einige Zeit bei Seite stellt. — Die einzige Vorsicht, welche man zu beobachten hat, besteht darin, dafs sich bei der Behandlung der oxydirten Masse mit Wasser kein flüssiges unterphosphoriges Sulfid dem Phosphoroxyd einmengt, weil dieses dann raucht und sich selbst während des Trocknens entzündet.

Um zu untersuchen, ob zu dieser Bildung des phosphorsauren Phosphoroxyds die Gegenwart eines andern elektronegativen Körpers, z. B. des Chlors oder Schwefels, nothwendig erforderlich sey, füllte ich eine Flasche mit getrocknetem Kohlensäuregas, warf ein Stück getrockneten und von seiner weifsen Rinde befreiten Phosphors hinein, und verschlofs die Flasche wieder luftdicht. Als dann nach ein Paar Stunden die kleine

Quantität Sauerstoff, die bei dieser Gelegenheit hineingekommen seyn konnte, verzehrt worden war, schmolz ich den Phosphor in gelinder Wärme und liefs ihn auf der Innenseite der Flasche umherfliefsen, bis er darauf erstarrte in Gestalt eines Ueberzugs, der jedoch nicht so gleichmäfsig erhalten werden konnte, dafs die Flasche überall damit überzogen war. Nach dem Erkalten wurde der Stöpsel herausgezogen und so wieder aufgesetzt, dafs zwischen demselben und dem Halse der Flasche ein schmaler Streifen Papier geschoben wurde. Nach 14 Tagen hatte die Flasche im Innern eine Menge theils brauner theils milchweifser Flecke. Sie wurde nun unter Wasser geöffnet und die Luft so weit herausgelassen, dafs sie bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt war. Mit diesem Wasser wurde der Inhalt der Flasche geschüttelt, wodurch es sich in eine pomeranzenfarbene Milch verwandelte, aus der sich Phosphoroxyd in Menge absetzte. Der nicht angegriffene Theil des Phosphors war in den milchweifsen allotropischen Zustand übergegangen. Ein wenig davon mengte sich mit dem Oxyd, aber dieses wurde davon auf die Weise befreit, dafs es feucht unter eine Glasglocke gelegt wurde, worin die Luft ihr Maximum von Feuchtigkeit enthielt, und worin der absorbirte Sauerstoff allmählig ersetzt wurde. Als es dann nicht mehr nach phosphoriger Säure roch, wurde es herausgenommen, gewaschen und getrocknet, wobei es ein sehr schönes, pomeranzengelbes Oxyd lieferte.

Beim Liegen des unterphosphorigen Sulfids auf einem Uhrglase in offener Luft, raucht es, wird feucht und sauer, und nach längerer Zeit ist es in eine feuchte Masse verwandelt worden, die aus kleinen gelben Krystallen und fein zertheiltem Schwefel besteht, durchtränkt mit Phosphorsäure.

Unter ausgekochtem Wasser und in einer gefüllten Flasche kann das unterphosphorige Sulfid bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aufbewahrt werden, ohne dafs das Wasser trübe wird. Oeffnet man aber die Flasche einige Tage lang, so riecht sie nach

Schwefelwasserstoff, besonders wenn sie dem Lichte ausgesetzt steht. Verwahrt man es unter lufthaltigem Wasser, so setzt sich Schwefel in dem Wasser ab, wodurch dasselbe sich beständig trübe erhält. Inzwischen habe ich es mehrere Wochen lang in einem offenen Gefäfse unter Wasser erhalten, ohne dafs irgend eine andere wesentliche Veränderung damit vorgieng, als dafs es anfieng, Krystalle von einer schwefelreicheren Verbindung abzusetzen.

Zu Auflösungen von Kalihydrat und von Schwefelkalium, K S, verhält es sich, wie das Phosphorsulfuret, mit dem Unterschiede, dafs viel weniger Phosphor ungelöst bleibt, nachdem der Schwefel daraus ausgezogen worden ist. Die Lösungen von Sulfhydraten und von Calciummultisulfuret wirken nicht darauf.

Mit Auflösungen von Metallsalzen, theils in Wasser und theils in Ammoniak, giebt es sehr langsame Fällungen, die aus einem Schwefelmetall bestehen, mehr oder weniger verbunden mit unterphosphorigem Sulfid, aber stets in unbestimmten Verhältnissen, weil die gebildete Verbindung allmählig durch die dieselbe umgebende Metalllösung zersetzt wird, während sich der Phosphor auf Kosten des Metalloxyds oxydirt. — In einer Auflösung des Kupferchlorürs in kaustischem Ammoniak wird ein rothbrauner, in einer Lösung von Kupfer-Chlorid-Ammoniak ein schwarzbrauner Niederschlag gebildet, die aber nach der ungleichen Concentration der Lösungen ungleich zusammengesetzt erhalten werden. In salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak entsteht ein schwarzgrauer Niederschlag, der aber gröfstentheils nur Schwefelsilber ist. In einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd in kaustischem Ammoniak entsteht während warmer Digestion eine weifsgelbe, halbkrystallinische Verbindung, die aber aus Schwefelzink und Schwefelammonium besteht, und wenn das unterphosphorige Sulfid einen Uederschufs an Schwefel enthält, so wird der Niederschlag schön gelb, aber auch dann enthält er kaum Spuren von Phosphor, sondern er besteht aus

Schwefelzink mit einer höheren Schwefelungsstufe von Ammonium, welche durch trockne Destillation daraus ausgetrieben wird.

Dagegen verbindet es sich sehr leicht mit Schwefelmetallen auf trocknem Wege, wobei es aber in eine andere isomerische Modification übergeht, von der ich weiter unten reden werde.

3) *Phosphorsupersulfuret.* Ich schmolz 1 Aequivalent Phosphor mit 3 und mit 5 Atomgewichten Schwefel zusammen, in der Absicht, dadurch phosphoriges Sulfid und Phosphorsulfid hervorzubringen. Das letztere Gemenge wurde erst flüssig, nachdem das Wasser in dem Wasserbade eine Weile gekocht hatte. Das erstere Gemenge setzte gelbe Krystalle ab, die im Ansehen den Krystallen von Schwefel ähnlich waren, und darüber befand sich eine Mutterlauge von unterphosphorigem Sulfid. Das letztere aber erstarrte gänzlich; aber als ich das Rohr in eine geneigte Stellung und mit dem Kork nach unten brachte, flofs unterphosphoriges Sulfid allmählig tropfenweise davon ab, mit Zurücklassung eines Gewebes von schwefelgelben Krystallen. Diese so zusammengeschmolzenen Verbindungen waren folglich nichts anderes, als Auflösungen des höheren Sulfuretums in unterphosphorigem Sulfid, welches Dupré beschrieben hat. Jetzt versuchte ich, sehr wenig Schwefel in dem unterphosphorigen Sulfid bei + 60° aufzulösen; beim Erkalten bis zu + 10° schossen daraus ein Paar schöne und regelmäfsige Krystalle von dem Supersulfuretum an.

Diese Krystalle sind von Dupré beschrieben worden. Sie sind den Krystallen von Schwefel ganz ähnlich, wenn derselbe aus Schwefelkohlenstoff angeschossen ist; aber sie besitzen einen Reichthum an Facetten und sie theilen sich leicht nach natürlichen Durchgängen. Die Mutterlauge haftet ihnen hartnäckig an, in Folge welcher sie in der Luft rauchen, und sie scheinen damit durchdrungen zu seyn, weil auch eine frisch gesprengte Fläche an dem Krystalle raucht, wiewohl viel schwächer. Ich legte die Krystalle auf einer Tasse auf Löschpapier und brachte

sie dann unter eine Glasglocke neben eine Schale mit Wasser, aber so, dafs darin ein Luftwechsel stattfinden konnte. Das Löschpapier wurde von Zeit zu Zeit gewechselt, und die Krystalle darunter liegen gelassen, bis aller Geruch nach unterphosphorigem Sulfid verschwunden war, worauf sie abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Es dauerte etwas länger als eine Woche, ehe sie aufgehört hatten zu rauchen, und sie konnten dann in offener Luft gelassen werden, ohne ihren Glanz auf der Oberfläche zu verlieren. Beim Erhitzen schmolzen sie, entzündeten sich dann, und brannten mit einer weifsgelben Flamme, wie wenn Phosphor in einer Luft verbrennt, welche den gröfsten Theil ihres Sauerstoffgehalts verloren hat. In einem Destillationsgefäfse konnten sie überdestillirt werden, aber sowohl das Destillat als auch das noch nicht Uebergegangene erhielten sich lange Zeit in Gestalt einer weichen Masse, ähnlich dem braunen rasch abgekühlten Schwefel ($S\gamma$). Unterphosphoriges Sulfid schied sich davon nicht ab.

Ein paar Mal, wo ich ein Supersulfuretum destilliren wollte, welches noch unterphosphoriges Sulfid enthielt, ereignete es sich, dafs bei der ersten Einwirkung der Hitze eine Explosion entstand, welche ohne Feuer-Erscheinung stattfand, aber einen Theil der Masse herauswarf, ohne jedoch die Retorte zu zerschlagen. Diese Explosion rührt davon her, dafs sich das unterphosphorige Sulfid vereinigt, wodurch eine augenblickliche Erhöhung der Temperatur hervorgebracht wird, und ich fand, dafs dasselbe stattfindet, wenn unterphosphoriges Sulfid allein in einem Strom von trocknem Schwefelwasserstoffgas erhitzt wird. Dabei wird aus dem Gase ein wenig Schwefel weggenommen und Phosphorsulfid gebildet. Diese Verbindung läfst sich dann destilliren, wobei zuerst unterphosphoriges Sulfid übergeht, und der Rückstand immer gelber wird und beim Erkalten krystallinisch erstarrt, wenn man die Operation unterbricht, wenn noch nicht alles überdestillirt worden ist.

Kaustisches Kali zieht aus dem Supersulfuretum in der Kälte den überflüssigen Schwefel und läfst unterphosphoriges Sulfid zurück. Bei der Digestion wird dasselbe ganz aufgelöst, und die Lösung enthält aufser einem Multisulfuretum von Kalium phosphorsaures und unterschwefligsaures Kali.

Das auf die vorhin angeführte Weise von unterphosphorigem Sulfid gehörig befreite Phosphorsulfuretum wurde in Königswasser aufgelöst, und, als die Bestandtheile völlig oxydirt worden waren, die Lösung mit Chlorbarium gefällt, filtrirt, dann mit einem klaren Gemenge von Ammoniak und Barytwasser ein wenig übersättigt und nun vollkommen durch Chlorbarium ausgefällt, in einer Flasche, die darauf wohl verschlossen wurde. Die geklärte Flüssigkeit wurde so genau wie möglich mit einem Heber abgenommen, die Flasche wiederum mit ausgekochtem Wasser gefüllt und dasselbe nach dem Klären auf dieselbe Weise wieder abgenommen. Der Niederschlag wurde dann auf ein Filtrum gebracht, gut ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen, in Salzsäure wieder aufgelöst, aus der Lösung die Baryterde durch Schwefelsäure ausgefällt, und das Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Baryts bestimmt, wornach dann der Gehalt der Phosphorsäure in dem Barytsalze und aus derselben wiederum der Gehalt an Phosphor berechnet wurde. Bei diesen Versuchen ergab es sich, dafs die so erhaltene phosphorsaure Baryterde immer ein wenig mehr Phosphorsäure enthält, als der Formel $3 Ba O, P_2 O_5$ entspricht, und dafs also die Baryterde, gleichwie die Kalkerde, eine Verbindung des basischen Salzes mit dem neutralen geben mufs, wobei aber die Baryterde mehrere Atome von dem basischen Salze mit 1 Atom von dem neutralen vereinigt, wie die Kalkerde. Das basische Salz, welches durch essigsauren Baryt aus einer mit Essigsäure sauer gemachten Flüssigkeit niedergeschlagen wird, ist eine Verbindung von dem basischen Salze mit noch mehr von dem neutralen, so dafs diese Niederschläge, ohne dafs man in ihnen den Baryterdege-

halt bestimmt, nicht zur Berechnung des Phosphorgehalts angewandt werden können, was auch in der analytischen Chemie vorgeschrieben wird.

Ich halte es für überflüssig, diese Abhandlung mit den Einzelheiten der gewogenen Resultate der Analysen zu belästigen, und führe daher nur die berechneten an. Das Phosphorsulfuretum wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	gefunden.		Atome.		berechnet.
Phosphor	14,133	—	2	—	13,979
Schwefel	85,167	—	12	—	86,021
	99,300				

$= P_2 + 12 S$. Da Dupré die Zusammensetzung desselben $= P_2 + 6 S$ angegeben hatte, so vermuthete ich, dafs vielleicht das längere Aussetzen des Supersulfuretums einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft in die Zusammensetzung desselben eingegriffen haben könnte, und analysirte defshalb einen gröfseren Krystall, der ungefähr ½ Gramm wog, und welcher aus der Mutterlauge gezogen und mit Leinwand wohl abgetrocknet worden war. Aber er enthielt 84,39 Procent Schwefel. Dies zeigt allerdings, dafs die Verbindung in der Krystallmasse ein wenig unterphosphoriges Sulfid enthält, aber dafs Dupré's Analyse ein unrichtiges Resultat gegeben hat, welches aus einer solchen Einmengung nicht erklärt werden kann.

Das Verhältnifs vom $P_2 + 12 S$ gehört zu den selten vorkommenden; wir wissen jedoch von dem Arsenik, welches den Phosphor in seinem gewöhnlichsten allotropischen Zustande so nahe nachahmt, dafs es ein ebenfalls krystallisirtes Supersulfuret gibt, welches aus $As_2 + 18 S$ besteht, was also 1½ Mal so viele Schwefelatome auf jedes Aequivalent Radikal enthält, wie das Supersulfuret des Phosphors.

Da es mir auf nassem Wege nicht glückte, Verbindungen des Phosphors mit Schwefel hervorzubringen, welche den höheren Säuren des Phosphors entsprechen, so versuchte ich, auf

trockenem Wege die Verbindungen derselben mit Schwefelbasen darzustellen. Bei diesen Versuchen stellte es sich heraus, dafs das unterphosphorige Sulfid, wenn man es gleichzeitig einer Temperatur, die seinem Siedepunkte nahe kommt, und der Einwirkung einer elektropositiveren Schwefelverbindung, als es selbst ist, aussetzt, in eine andere isomerische Modification übergeht, welche ganz andere Eigenschaften besitzt. Auch entdeckte ich dabei ein Phosphorsulfuret und eine Verbindung desselben mit unterphosphorigem Sulfid, in welchem sich das Radikal offenbar in einem anderen allotropischen Zustande befindet, als in denen, welche ich beschrieben habe. Diese Verbindungen sind pulverförmig und roth, und um so röther, je mehr Phosphor darin enthalten ist.

Phosphorsulfuret. Geglühtes und darauf zu Pulver geriebenes kohlensaures Natron wurde 2 Zoll hoch in ein Proberohr geschüttet, dann unterphosphoriges Sulfid darauf getropft und davon einsaugen gelassen, so dafs es damit gelinde durchfeuchtet war. Das Rohr wurde mit einem Kork verschlossen, durch welchen ein kurzes, enges Glasrohr ging. Dann wurde das Rohr so tief, als das Salz reichte, in den Sand einer Sandkapelle eingesetzt und diese so erhitzt, dafs das Wasser in dem daneben angebrachten Wasserbade im gleichmäfsigen Sieden erhalten wurde. Im Anfange begann die Masse gelb zu werden, darauf wurde sie pomeranzengelb und dann zeigte sich auf dem Boden eine rothe Farbe, die allmälig immer höher stieg und zuletzt völlig zinnoberroth wurde. Als sich dann nach 5 Stunden keine weitere Veränderung mehr zeigte, wurde das Rohr herausgezogen und erkalten gelassen. Das Roth nahm ungefähr $^4/_5$ von der Höhe der Salzmasse ein und der obere Theil war noch weifs. Das Rohr wurde nun mit einer Feile ein Stück unter der oberen Grenze des Roths abgeschnitten. Die Masse entzündete sich, als das Rohr abgebrochen wurde, was aber sogleich dadurch gelöscht wurde, dafs ich jedes abgeschnittene

Ende des Rohrs in ein Glas mit reinem Wasser warf. Der untere Theil wurde nun der Gegenstand einer Untersuchung. Das Wasser zog daraus eine Salzmasse aus und liefs eine schön zinnoberrothe, voluminöse Masse ungelöst zurück, die auf ein Filtrum gebracht wurde. Das Durchgehende war gelb, etwas ins Pomeranzengelbe ziehend, und es enthielt, wie ich weiter unten zeigen werde, Natriumsulfophosphorit, phosphorsaures und kohlensaures Natron. Der rothe Rückstand auf dem Filtrum wurde gut ausgewaschen. Noch feucht wurde davon eine Portion zur Analyse abgenommen, das Uebrige wurde ausgeprefst und gröfstentheils auf eine Porcellantasse gelegt, um unter einer Glasglocke über Schwefelsäure zu trocknen. Die auf dem Filtrum gebliebene Masse trocknete in der Luft, und liefs darauf einen schön und tief rothen, pulverförmigen Körper zurück, welcher keinen Geruch und Geschmack hatte, sich aber bei sehr gelinder Erwärmung entzündete und mit Phosphorflamme brannte. Als die unter der Glocke getrocknete Masse herausgenommen wurde und in die feuchte atmosphärische Luft kam, entzündete sie sich nach einigen Minuten, vermuthlich in Folge der Wärme-Entwickelung, welche durch die Condensirung der atmosphärischen Feuchtigkeit in der porösen Masse stattfand. Durch eine darüber gelegte Glasscheibe verlöschte sie wieder, und als der Körper erkaltet war, entzündete sich die Masse nicht wieder, als das Glas weggenommen wurde, und sie konnte dann in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt werden. Aber ich fand es doch in jeder Beziehung am sichersten, sie unter ausgekochtem Wasser aufzubewahren. Sie wurde auf die bei dem Supersulfuretum angeführte Weise analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

			Atome.		berechnet.
Phosphor	21,331	—	4	—	20,408
Schwefel	78,669	—	1	—	79,592.

Sie ist also $= P_4 S$, oder eine isomerische Modification von dem flüssigen farblosen Phosphorsulfuret. Ihre Zusammen-

setzung ist dem Phosphoroxyd proportional, dem sie auch in der Form, worin es bei der Bildung in höherer Temperatur erhalten wird, so vollkommen ähnlich ist, dafs ich anfänglich glaubte, sie sey wirkliches Phosphoroxyd.

Unter dem zusammengesetzten Mikroscope zeigte sie sich aus eckigen, unregelmäfsigen, krystallinischen Theilen bestehend. Ihre Farbe ist schön zinnoberroth, und sie besitzt weder Geruch noch Geschmack. Das Wasser, unter welchem sie aufbewahrt wird, bekommt, wenigstens im Verlauf von einigen Wochen und an einem schattigen Orte, keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Es mangelt ihr also der hohe Grad von Oxydirbarkeit, welche die andere isomerische Modification auszeichnet. Bei der trocknen Destillation in einer sauerstoffgasfreien Luft verflüchtigt sie sich, ohne vorher zu schmelzen, und das Destillat ist das flüssige Phosphorsulfuret.

Die Umstände, welche zur Bildung des rothen Sulfuretums erforderlich sind, bestehen in einem richtig getroffenen Verhältnisse zwischen dem unterphosphorigen Sulfide und dem kohlensauren Natron, so wie in einer äufserst langsamen Einwirkung bei der niedrigsten Temperatur, in welcher die wechselseitige Einwirkung zwischen dem unterphosphorigen Sulfide und dem kohlensauren Natron möglich ist. Dann bildet sich Natriumsulfophosphorit und Phosphorsulfuret, welches durch die vorhin erwähnten Einflüsse in die rothe Modification übergeht. Durch zu viel Natron und durch eine rasche Einwirkung der Hitze wird in einer sauerstofffreien Luft Phosphor sublimirt, und bei Ueberschufs an unterphosphorigem Sulfid bilden sich gleichzeitig mehrere mit einander gemengte rothe Schwefelverbindungen, wie ich weiter unten zeigen werde.

2) *Unterphosphoriges Sulfid* in seiner rothen Modification. Ich bereitete Schwefelmangan durch Fällen mit Ammoniumsulfhydrat, trocknete den gewaschenen Niederschlag und erhitzte ihn in einem Strom von trocknem Schwefelwasserstoffgas, so lange

sich noch Wasser bildete und Schwefel wegging. Das auf nassem Wege bereitete Schwefelmangan kann nämlich nicht gewaschen und getrocknet werden, ohne dafs sich nicht ein Theil davon in ein Gemenge von Manganoxyd-oxydul und Schwefel verwandelt, welches durch den Schwefelwasserstoff wieder in Schwefelmangan zurückgeführt wird, unter Verflüchtigung des freigewordenen Schwefels. Das auf diese Weise erhaltene grüne Schwefelmangan wurde in einen kleinen Apparat gebracht, der aus drei Kugeln bestand, welche einen ½ Zoll von einander entfernt an einem Barometerrohr ausgeblasen waren, so dafs das Schwefelmangan in die mittelste Kugel zu liegen kam. Mit Hülfe einer Pipette wurde unterphosphoriges Sulfid auf das Schwefelmangan gebracht, und das eine Ende des Rohrs mit einem Wasserstoffgas-Apparate, der mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, in Verbindung gesetzt. Nachdem alle atmosphärische Luft ausgetrieben worden war, wurde die mittlere gelinde erhitzt mittelst einer Spirituslampe mit cylindrischem Dochte, der so wenig hinauf geschroben war, dafs die Flamme einen blauen Ring bildete, in einer Entfernung von 2½ Zoll von der Kugel. Das Schwefelmangan vereinigte sich dann mit dem unterphosphorigen Sulfid unter so vieler Wärme-Entwickelung, dafs der Ueberschufs des letzteren augenblicklich in beide Seitenkugeln und theilweise in die Enden des Rohrs von dem ersteren abdestillirte, aber ohne sichtbare Feuer-Erscheinung. Aus dem, dem Wasserstoffgas-Apparate zugekehrten Ende des Rohrs und aus der ersten Kugel destillirte dasselbe dann in dem Wasserstoffgasstrome in die mittlere Kugel und aus dieser wieder durch dieselbe Hitze, welche so eben angeführt wurde, in die dritte Kugel. Als sich dann in der ersten und zweiten Kugel sichtbar keine Spur von dem unterphosphorigen Sulfid mehr auf dem Glase condensirte, wurde die Masse in dem Wasserstoffgas-Strome erkalten gelassen. Das Rohr wurde zwischen der zweiten und dritten Kugel, die das Destillat enthielt, abgeschnitten.

Die Verbindung war grün, aber von einer gelbgrünen Farbe, die verschieden von dem zu dem Versuche angewandten Schwefelmangan war. Sie hatte gleichwie die Innenseite des Glases, hier und da in der Oberfläche rothe Flecke von einem rothen Schwefelphosphor, welche abgeschabt wurden. Sie bestand aus gelbgrünen Klumpen, die ein ähnlich gefärbtes Pulver gaben. Bei der trocknen Destillation gab sie, noch unter der Glühhitze, flüssiges unterphosphoriges Sulfid, mit Zurücklassung eines rein grünen Schwefelmangans. In offener Luft erhitzt entzündete sie sich und brannte mit starker Phosphorflamme und Zurücklassung eines grünen Schwefelmangans. Sie wurde mit Salzsäure übergossen, worin sich Schwefelmangan auflöste unter heftiger Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, und unter Zurücklassung von pomeranzengelben leichten Klumpen, welche die Gestalt der eingelegten Verbindung hatten. Als sich dann bei fortgesetzter Digestion kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelte, ungeachtet die Säure noch weit von ihrer Sättigung entfernt war, wurde alles auf ein Filtrum gebracht, mit Wasser gut ausgewaschen, so lange dasselbe noch durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wurde, und unter einer Glasglocke über Schwefelsäure getrocknet.

Es ist ein pomeranzenfarbiges Pulver, welches mit ochergelber Farbe stark abfärbt, weder Geruch noch Geschmack besitzt, und + 80° und einige Grade darüber verträgt, ohne sich zu entzünden. Bei der trockenen Destillation wird es zunächst dunkelroth, darauf schwarz und dann verwandelt es sich ohne zu schmelzen in flüssiges unterphosphoriges Sulfid, welches überdestillirt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Es ist unlöslich in Wasser und in Alkohol, verändert sich nicht durch Kochen mit Salzsäure, und löst sich wenig in kaltem kaustischen Kali. Ist dasselbe concentrirt, so entwickeln sich langsam Blasen von einem nicht selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffgase, und das Alkali nimmt in demselben Verhältnisse ein wenig phos-

phoriges Sulfid und unterphosphorige Säure auf. Ich mache den Leser bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, dafs das Phosphorwasserstoffgas von nicht selbst entzündlicher Art ist. Das, was sich auflöst, ist sehr wenig, die Lösung wird blafsgelb, und scheidet phosphoriges Sulfid ab, wenn man sie mit Salzsäure sättigt, wobei sich der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Bei der Digestion und dem Kochen entstehen dieselben Producte, wie mit dem flüssigen unterphosphorigen Sulfid. Von Anmoniak wird sie in kleiner Menge mit gelber Farbe aufgelöst.

Verbindung von unterphosphorigem Sulfid mit Phosphorsulfüret. Behandelt man Schwefelzink, bereitet mit derselben Vorsicht, wie beim Schwefelmangan angeführt worden ist, in einem ähnlichen Apparate, der aber nur zwei Kugeln zu haben braucht, weil hier die Erhitzung bei der Verbindung nicht so stark ist, mit unterphosphorigem Sulfid in Wasserstoffgas bei einer ungefähr eben so geringen Hitze, wie bei dem vorhergehenden angeführt wurde, so färbt sich die Masse roth, wie Mennige. Dies geschieht jedoch nicht auf ein Mal, sondern sie bekommt zuerst rothe Flecke und diese verbreiten sich dann immer mehr; aber das Ganze wird viel früher roth, als alles unterphosphorige Sulfid abdestillirt ist. Die Hitze mufs sehr vorsichtig regulirt werden, weil, wenn sie im Geringsten zu hoch steigt, die Masse auf dem Boden weifs wird. In diesem Fall läfst man sie erkalten, bis das rückständige unterphosphorige Sulfid den weifs gewordenen Theil wieder durchdrungen hat, und erhitzt sie dann mit mehr Vorsicht. Diese schwache Hitze wird dann fortgesetzt, bis der Wasserstoffgas-Strom jede Spur von sichtbaren Tropfen von dem unterphosphorigen Sulfid aus der ersten Kugel weggeführt hat. Nach dem Erkalten schneidet man das Rohr zwischen beiden Kugeln ab, und nimmt die Masse heraus, welche in mennigrothen Klumpen zusammengebacken ist. Sie giebt ein schön rothes Pulver, ist beim Erhitzen leicht entzündlich, und auf einer Glasscheibe verbrannt

und zuletzt bis zum Glühen erhitzt, bleibt eine geschmolzene, durchsichtige Masse zurück, die sich in Wasser auflöst, wie ein Zinksalz schmeckt, und zweifach phosphorsaures Zinkoxyd ist. Bei der trocknen Destillation wird sie vor dem Glühen weifs, und liefert einen blafsgelben flüssigen Schwefelphosphor. Durch Salzsäure wird sie zersetzt und läfst unter reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas einen rothen Rückstand übrig, der die Gestalt der Klumpen behält, und welcher durch wiederholtes Auskochen mit Salzsäure vollkommen von Schwefelzink befreit werden kann. Aus 100 Theilen dieser Masse wurden durch Ausziehen mit Salzsäure, Fällen der Lösung und des Waschwassers mit kohlensaurem Natron, in Ueberschufs, Verdunsten bis zur Trockne und Glühen im Platintiegel so viel Zinkoxyd erhalten, dafs sein Gewicht 45 Th. Schwefelzink entsprach, also einen Gehalt von 55 Procent Schwefelphosphor ausweisend.

Dieser rothe Körper läfst sich in freier Luft oder über Schwefelsäure in einer Glocke vollkommen austrocknen. Er besitzt die Farbe von schöner Mennige und behält diese auch beim Zerreiben zu Pulver. Er färbt weniger stark ab, als der vorhergehende, aber er läfst sich auf der Haut zu einem schönen, glänzenden, brandgelben Ueberzug ausstreichen, der mit trocknem Zeuge jedoch leicht abgewischt werden kann. Er entzündet sich ungefähr bei + 50° und brennt dann mit Phosphorflamme. Bei der trocknen Destillation wird er anfänglich fast schwarz gefärbt und dann verflüchtigt er sich ohne zu schmelzen und ohne Rückstand. Der erkaltende Dampf condensirt sich zu einem blafsgelben Liquidum, welches weniger gelb, als unterphosphoriges Sulfid ist. Mit kaltem und concentrirtem Kalihydrat entwickelt er ein nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas und das Kali löst eine geringe Menge von Phosphorsulfid auf.

Ich habe den nach der vorhin angeführten Methode bei

zwei verschiedenen Bereitungen erhaltenen rothen Schwefelphosphor analysirt, und bei der ersten Analyse beinahe ½ Procent Ueberschufs und bei der zweiten ⅓ Procent Verlust bekommen. Das nach den Baryt-Fällungen berechnete Resultat von beiden Analysen ist:

Phosphor	23,434	—	23,8
Schwefel	76,566	—	76,2.

Dies stimmt nicht genau mit einem Atomverhältnisse, aber es kommt den folgenden relativen Atomen so nahe:

	Atome.		Procente.
Phosphor	6	—	25,48
Schwefel	2	—	74,52,

dafs ich kein Bedenken trage, die Verbindung als $P_4 S + P_2 S$, oder als aus 1 Atom rothen Phosphorsulfuret und 1 Atom rothen unterphosphorigen Sulfid zusammengesetzt zu betrachten. Sie ist dann proportional zusammengesetzt mit der von H. Rose entdeckten und untersuchten Chlorverbindung $= S_2 Cl_2 + S Cl_2$, worin der Schwefel den Phosphor und das Chlor den Schwefel der eben beschriebenen Verbindung repräsentirt.

Man sieht leicht ein, dafs es nicht leicht seyn kann, eine Verbindung, in welcher so geringe Temperatur-Veränderungen eine Veränderung in der Zusammensetzung veranlassen, genau auf dem bestimmten Verbindungspunkte darzustellen.

Die Analyse der Zinkverbindung kommt folgendem Verhältnisse sehr nahe:

	gefunden.		berechnet.
2 Atome Schwefelzink	45	—	43,356
1 Atom $P_6 S_2$	55	—	56,446

$= Zn S, P_4 S + Zn S, P_2 S$. Wir werden weiter unten sehen, dafs die niedrigeren Verbindungen des Schwefels mit Phosphor durch 1 Atom Schwefelbasis gesättigt werden, gleichwie die unterphosphorige Säure durch 1 Atom Sauerstoffbasis gesättigt wird.

Die Verbindung $P_4S + P_2S$ ist, gleichwie die einfachen Schwefelverbindungen, aus denen sie besteht, in erhitztem flüssigen unterphosphorigen Sulfid in kleiner Menge löslich, wodurch das letztere roth wird. Dasselbe kann davon im Wasserstoffgase abdestillirt werden, worauf die rothe Verbindung in Gestalt eines kleinen, festen, zusammenhängenden, rothen Kuchens zurückbleibt. In kaltem unterphosphorigen Sulfid ist sie nicht löslich. Zuweilen findet es statt, dafs sie während der Bildung durch die Dämpfe des unterphosphorigen Sulfids mitgerissen wird, und sich dann in Gestalt eines rothen Pulvers in dem condensirten Liquidum zu Boden setzt.

Einige Male glückte es mir, sie mit Schwefel zusammenzuschmelzen, welcher dann dunkelroth wurde und nach dem Erstarren roth blieb. Gewöhnlich geht die Farbe bei dem Zusammenschmelzen verloren, wie ich späterhin zeigen werde.

Da die Verbindung $P_4S + P_2S$ bei der trocknen Destillation in einen flüssigen Schwefelphosphor verwandelt wird, der dieselbe Zusammensetzung hat, so kann es wohl als entschieden angesehen werden, dafs eine solche chemische Verbindung auch in der flüssigen Modification existirt, wiewohl es nicht möglich ist, ihre Existenz auf eine andere Weise zu beweisen, weil sie sich durch keine bestimmte Charaktere von einem einfachen Gemenge der flüssigen Bestandtheile in diesem Verhältnisse unterscheidet.

Die bis jetzt angeführten Versuche stellen die niedrigeren Schwefelverbindungen in zwei bestimmt verschiedenen isomerischen Verhältnissen dar. Es scheint defshalb viel Grund vorhanden zu seyn, über die rothen, bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft nicht oxydirbaren Verbindungen die Vermuthung zu hegen, dafs die Ursache ihrer verschiedenen Eigenschaften und ihrer Farbe, welche um so tiefer roth ist, je mehr Phosphor darin enthalten ist, darin liegt, dafs sie die Schwefelverbindungen des Phosphors in seiner rothen allotropischen Modification sind.

Man hat ferner dadurch Veranlassung zu vermuthen, dafs in dem rothen, in höherer Temperatur gebildeten Phosphoroxyd der rothe Phosphor das Radikal desselben ist, und dafs das pomeranzenfarbige in gewöhnlicher Temperatur der Luft gebildete Oxyd den Phosphor in seinem gewöhnlichen Zustande enthält. Auf ähnliche Weise läfst es sich vermuthen, dafs die Pyrophosphorsäure die Säure des rothen Phosphors ist, und dafs die gewöhnliche Säure den Phosphor in seiner gewöhnlichen Form als Radikal enthält, so wie dafs der allotropische Zustand des Phosphors durch allerlei Einflüsse, die nach den verschiedenen Arten der Verbindungen ungleiche sind, verändert werde. Da diese rothen Verbindungen mit concentrirtem kaustischen Kali ein nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas liefern, so haben wir darin einen neuen Grund zu der Vermuthung, dafs das nicht selbst entzündliche Phosphorwasserstoffgas den rothen Phosphor enthält, und können diesen dem bekannten hinzufügen, dafs das selbstentzündliche Gas durch directes Sonnenlicht in die nicht selbst entzündliche Modification übergeht, gleichwie der gewöhnliche Phosphor durch Sonnenlicht in die rothe Modification übergeht. H. Rose's Phosphorstickstoff, der unter Erhitzung bereitet worden ist, scheint den Phosphor in der rothen Modification zu enthalten, weil er durch Hitze schwarzbraun wird, gleichwie es auch mit dem rothen Schwefel der Fall ist, und, gleichwie dieser, beim Erkalten seine hellere Farbe wieder annimmt. Dieses Verhalten verdient um so viel gröfsere Aufmerksamkeit, weil es das erste bis jetzt bekannte ist, wo sich die ungleichen isomerischen Zustände offenbar in den ungleichen allotropischen Verhältnissen des Radikals bestehend ausweisen, und wo es sich ausforschen läfst, welcher allotropische Zustand der einen oder der anderen isomerischen Modification angehört.

(Schlufs im nächsten Heft.)

Ueber das Legumin;

von Dr. med. *Fr. Rochleder*.

In den Cotyledonen der Leguminosen ist eine stickstoff- und schwefelhaltige Substanz enthalten, die von ihrem Entdecker Braconnot mit dem Namen Legumin bezeichnet wurde.

Die Aehnlichkeit der Eigenschaften des Legumins mit denen des Caseins in der Milch der Thiere, auf welche Braconnot in seiner Arbeit über das Letztere aufmerksam macht*), bewogen den Herrn Professor Liebig, das Legumin mit dem Namen Pflanzencasein zu belegen.

Er liefs in seinem Laboratorio Analysen dieses Körpers anstellen, welche folgende Resultate gaben:

	I.**)		II.***)		III.†)
Kohlenstoff	54,138	—	55,05	—	51,41
Wasserstoff . . .	7,156	—	7,59	—	7,83
Stickstoff	15,672	—	15,89	—	14,48
Sauerstoff, Schwefel . . .	23,034	—	21,47	—	26,28

Diesen Analysen zu Folge sind Kohlenstoff und Stickstoff im Atomverhältnifs von 8 : 1 im Legumin enthalten, die Identität des Legumins und Caseins war hiernach erwiesen.

Die Herren Dumas und Cahours haben in ihrem kürzlich erschienenen „Mémoire sur les matières azotées neutres de l'organisation" ††) auch über das Legumin, seine Eigenschaften und

---

*) Annal. de chimie et de phys. T. XLIII. p. 347.

**) Scherer chemisch-physiologische Untersuchungen. D. Annal. Band XL. p. 8.

***) Jones. Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Nahrungsmittel. Diese Annal. Band XL. p. 67.

†) Varrentrapp und Will. Neue Methode der Stickstoffbestimmung. Diese Annal. Bd. XXXIX. p. 291.

††) Annal. d. chim. et de phys. Decbr. 1842. T. VI. p. 385.

Zusammensetzung angestellte Versuche veröffentlicht, die mit den oben angeführten Analysen und den von Braconnot und Liebig angegebenen Eigenthümlichkeiten des Legumins sich nicht vereinbaren lassen.

Die Zahlen, welche ihren Analysen zu Folge als der Ausdruck der Zusammensetzung des Legumins betrachtet werden müssen, sind Folgende:

Kohlenstoff	50,9
Wasserstoff	6,5
Stickstoff	18,5
Sauerstoff	24,1 *).

Diese Zahlen zeigen, dafs das Legumin weniger Kohlenstoff und mehr Stickstoff als das Casein enthält, dafs diese Elemente nicht im Atomverhältnifs von 8 : 1 stehen, wie diefs bei dem Casein der Fall ist. Die Verschiedenheit zwischen den Eigenschaften, die das Legumin nach den Beobachtungeu von Braconnot und Liebig besitzt, und denen, welche von Dumas und Cahours von demselben Körper angegeben werden, läfst sich aus folgender Nebeneinanderstellung am deutlichsten ersehen:

Das Legumin ist löslich in kaltem Wasser, die Auflösung gerinnt in der Wärme nicht. (Liebig, über die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel des Pflanzenreichs, diese Annal. Bd. XXXIX. p. 138.) — Beim Abdampfen in der Wärme bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut, welche sich so oft erneuert, als man sie hinwegnimmt.

Nach Dumas und Cahours (Annal. de chim. et de phys. T. VI. p. 433.) löst kaltes Wasser grofse Mengen davon auf. Bringt man die Flüssigkeit bis zu einer dem Sieden nahen Temperatur, so gerinnt sie und läfst zusammenhängende Flocken fallen, welche mit geronnenem Eiweifs Aehnlichkeit haben.

In oben angeführter Abhandlung (p. 139.) sagt Liebig:

---

*) Hiernach enthielte das Legumin keinen Schwefel, der jedoch darin in bedeutender Menge enthalten ist.

Durch Zusatz von Essigsäure wird sie (die Lösung des Legumins in kaltem Wasser) augenblicklich zu einem Brei von feinen Flocken verdickt, die sich im Ueberschufs von Essigsäure nicht lösen.

Dumas und Cahours im erwähnten Mémoire (p. 434.) sagen: Setzt man zu einer Lösung von Legumin verdünnte Essigsäure zu, so wird es unmittelbar gefällt, ein Ueberschufs von Säure löst den gebildeten Niederschlag und die Flüssigkeit wird sogleich ganz helle.

Diese Wiedersprüche wären sehr schwierig zu erklären, hätten Dumas und Cahours nicht selbst durch die Worte, womit sie die Beschreibung der Eigenschaften des Legumins schliessen, den Schlüssel zur Erklärung gegeben: Toutes les expériences, qui précèdent, ont été exécutées avec la légumine d'amandes douces.

Die von ihnen angeführten Versuche beweisen auf das Unwidersprechlichste, dafs der in den Mandeln enthaltene Körper kein Legumin war. Die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung beweist die Identität dieses Körpers mit dem Legumin ebensowenig, als sie uns berechtigt, Albumin und Fibrin für dieselbe Substanz zu erklären.

Die vorher erwähnte Arbeit von Dumas und Cahours war die Veranlassung zur Wiederholung dieser Versuche, womit mich Herr Prof. Liebig beauftragt hatte.

Zuerst wurde Legumin aus Bohnen dargestellt, indem diese mit warmem Wasser übergossen, von ihren Hülsen befreit, und mit wiederholten Mengen von warmem Wasser gewaschen wurden, bis dieses keine grünlichgelbe Farbe mehr annahm, worauf sie mit warmem Wasser bedeckt so lange stehen blieben, bis sie weich und zerreibbar geworden waren. Der durch Stampfen derselben erhaltene Brei wurde mit Wasser angerührt, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren, um das Ausfällen des Legumins durch die sich bildende Milchsäure zu verhüten.

Der mit Wasser angerührte Brei wurde auf ein Sieb geworfen, die abgelaufene Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäfs der Ruhe überlassen und, nachdem sich alle Stärke abgesetzt hatte, die überstehende Lösung mittelst eines Hebers abgezogen. Mit Essigsäure versetzt fiel eine grofse Menge Legumin in perlmutterglänzenden Flocken nieder. Dieser Niederschlag wurde so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, als dieses noch etwas fremdartiges daraus aufnahm.

Man bedient sich zum Auswaschen mit Vortheil verschliefsbarer Gefäfse mit weiter Oeffnung, die man jedesmal, nach Entfernung des unreinen Wassers, mit neuem vollfüllt, um die Luft und eine durch sie herbeigeführte Veränderung zu vermeiden.

Die auf diese Art mit Wasser behandelte Substanz wurde mit Alkohol und dann mit Aether so lange ausgekocht, als diese beim Verdampfen einen Rückstand liefsen.

Bei dem Trocknen nimmt das so gereinigte weifse Legumin eine dunkle graue Färbung an, die beim Pulvern der Substanz gröfstentheils verschwindet. Das bei 130° getrocknete Pulver des Legumins stellt ein weifses Pulver dar mit einem schwachen Stich ins Graue.

Das Legumin wurde aus zwei verschiedenen Sorten von Bohnen dargestellt und auf die angeführte Art gereinigt.

I. 0,3057 von dem Legumin, welches aus einer Sorte kleiner Bohnen dargestellt war, liefsen 0,0050 Asche, d. i. 1,634 pCt.

II. 0,6805 von derselben Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 1,2453 Kohlensäure und 0,3915 Wasser.

III. 0,5237 von demselben Legumin gaben, nach der Methode von Varrentrapp und Will, 1,1327 Platinsalmiak.

Diefs entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff	51,15
Wasserstoff	6,49
Stickstoff	14,01
Sauerstoff } Schwefel }	28,35.

Die Analyse des Legumins aus der zweiten Sorte von Bohnen gab folgende Resultate:

I. 0,2907 Legumin gaben 0,0064 Asche oder 2,20 pCt.

II. 0,4521 Substanz gaben 0,8522 Kohlensäure und 0,2784 Wasser.

III. 0,4305 Substanz gaben 0,4344 Platin.

Diese Zahlen auf 100 Theile berechnet, stellen sich dar, wie folgt:

Kohlenstoff	52,99
Wasserstoff	6,99
Stickstoff	14,81
Sauerstoff / Schwefel	25,21
	100,00

Ich habe mich bei den Bestimmungen des Kohlenstoffs des chromsauren Bleioxyds bedient, um vor einer unvollkommenen Verbrennung desselben sicher zu seyn. Zur Stickstoffbestimmung habe ich die Methode von Varrentrapp und Will angewendet, nicht blos, weil sie die einfachste in der Ausführung und dabei eben so genau wie jede andere ist, sondern auch hauptsächlich, weil den Behauptungen einiger französischen Chemiker zufolge, diese Methode eine Fehlerquelle in sich schliefst, welche den Stickstoffgehalt zu hoch ausfallen läfst. Jeder Fehler in meinen Stickstoffbestimmungen mufste daher zu Gunsten der Herren Dumas und Cahours ausfallen.

Obgleich das Atomverhältnifs zwischen Kohlenstoff und Stickstoff in den verschiedenen Analysen dasselbe ist, ist doch die absolute Menge des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs nicht dieselbe, und die von mir angestellten Analysen zeigen, dafs die Differenz nicht durch den Aschengehalt bedingt und ausgeglichen wird.

Diese Abweichungen lassen sich jedoch erklären, wenn man annimmt, dafs ein anderer Körper von ähnlicher Zusammen-

setzung das Legumin, demselben bald in gröfserer bald in geringerer Menge anhängend, verunreinigt.

Um die Gegenwart eines solchen Körpers im Legumin darzuthun, mufste man suchen ein Lösungsmittel aufzufinden, was das Legumin unter Zurücklassung dieses Körpers aufnimmt, oder diesen aus dem Legumin auszuziehen im Stande ist, ohne letzteres zu lösen.

Ich habe im Kali und Ammoniak die Mittel gefunden, um eine solche Trennung zu bewerkstelligen.

Das zu den folgenden Versuchen dienende Legumin wurde aus Erbsen dargestellt, welche es in gröfserer Menge liefern als die Bohnen. Es wurde ganz nach demselben Verfahren dargestellt, welches oben angeben ist.

Hat man das Legumin mit Wasser ausgewaschen, so übergiefst man es unter Vermeidung einer Erwärmung mit concentrirter Kalilauge, worin sich das Legumin mit Leichtigkeit vollkommen löst. Die so erhaltene Lösung ist jedoch nicht klar, sondern trüb und undurchsichtig, durch einen darin suspendirten Körper.

Einige Augenblicke der Ruhe überlassen klärt sich die Flüssigkeit, es setzt sich der oben erwähnte Körper zu Boden, indem er sich zugleich zu voluminiösen Flocken sammelt.

Vermittelst eines Hebers nimmt man die überstehende klare Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und filtrirt sie, um dieselbe vollkommen rein zu erhalten.

Es ist gut, die Flüssigkeit auf mehrere Filter zu vertheilen, da sie äufserst langsam durchläuft und leicht eine Veränderung an der Luft erfahren könnte, wenn sie lange auf dem Filter verweilte.

Die filtrirte klare Flüssigkeit wird mit Essigsäure in Ueberschufs versetzt, wobei ein flockiger Niederschlag von Legumin entsteht, den man so lange mit Wasser wäscht, als noch Essigsäure und essigsaures Kali aufgenommen werden.

Um das Legumin weiter zu reinigen, wird es dann mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, worin es sich zu einer unklaren, trüben Flüssigkeit löst, die man durch Filtriren klar erhält.

Die klare Lösung von Legumin in Ammoniak wird mit Essigsäure gefällt und das essigsaure Ammoniak durch Waschen entfernt.

Das so gereinigte Legumin wird alsdann mit kochendem Alkohol und Aether so lange behandelt, als diese etwas daraus aufnehmen.

Es ist mir nicht gelungen durch andere Lösungsmittel eine weitere Trennung des Legumins von andern Substanzen zu bewerkstelligen.

Das Legumin, auf diese Art dargestellt, wurde im Oelbade bei 130° getrocknet, und zu den folgenden Analysen verwendet.

I. 0,2936 Substanz liefsen beim Verbrennen 0,0209 Asche, oder 7,118 pCt.

II. 0,3231 von derselben Substanz gaben 0,5938 Kohlensäure und 0,2030 Wasser.

III. 0,3175 Legumin gaben 0,5870 Kohlensäure und 0,1953 Wasser.

IV. 0,3296 davon gaben 0,6050 Kohlensäure und 0,2014 Wasser.

V. 0,3175 gaben nach der Methode von Varrentrapp und Will 0,6812 Platinsalmiak.

VI. 0,4530 nach derselben Methode lieferten 0,4277 metallisches Platin.

VII. 0,2729 Substanz gaben nach dieser Methode 0,2649 metallisches Platin.

Diese Zahlen entsprechen in 100 Theilen folgender Zusammensetzung.

	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.		Mittel.
Kohlenstoff . .	54,41	54,73	54,33	„	„	„	—	54,49
Wasserstoff . .	7,54	7,35	7,31	„	„	„	—	7,40
Stickstoff . .	„	„	„	14,67	14,60	15,00	—	14,78
Sauerstoff, Schwefel .	„	„	„	„	„	„	—	23,33
								100,00.

Die Verbrennungen sind mit chromsaurem Bleyoxyd ausgeführt.

Diese Analysen geben beiläufig 3 pCt. Kohlenstoff mehr und ebensoviel Stickstoff weniger als die von Dumas und Cahours, und zeigen eine vollkommene Uebereinstimmung mit den Zahlen, welche bei der Analyse des Caseins erhalten wurden.

Das Mittel der Analysen des Casein aus der Milch nach Abzug des Aschengehaltes, der 0,3258 pCt. beträgt, ist folgendes:

	Casein*).		Legumin.
Kohlenstoff	54,31	—	54,49
Wasserstoff	7,14	—	7,40.

Der Kohlenstoff verhält sich im Legumin, so wie im Casein, zum Stickstoff wie 8 : 1. Casein und Legumin sind somit in ihrer Zusammensetzung identisch und ihr Unterschied besteht allein in dem ungleichen Verhalten gegen Essigsäure, wie dies schon Professor Liebig vor längerer Zeit angegeben hat.

Das auf die oben angegebene Weise gereinigte Legumin, womit die vorstehenden Analysen ausgeführt wurden, weicht von dem unreinen in einigen Eigenschaften ab. Das reine Legumin nimmt beim Trocknen keine graue, sondern eine gelbe Farbe an, und läfst sich leicht zu einem weifsen, nach dem Trocknen schwachgelblichen Pulver zerreiben. Es bläht sich beim Erhitzen nicht auf, ist hingegen wie dieses leichtlöslich in Kali, Natron und Ammoniak, jedoch ohne allen Rückstand, worin es

*) Diese Annalen XLV. Bandes 3. Heft.

dem Casein gleicht, von dem es sich durch die Unlöslichkeit in überschüssiger Essigsäure unterscheidet.

Die Lösung des reinen Legumin in Kali verändert sich, wenn es längere Zeit, z. B. 8 bis 10 Tage, der Luft ausgesetzt ist. Es scheiden sich weifse Flocken aus der Lösung ab, während zugleich Ammoniak entwickelt wird. Wird Legumin mit Kalilösung gekocht, so beginnt erst dann eine Ammoniakentwickelung, wenn die Lösung so concentrirt wird, dafs sie beim Erkalten fest zu werden beginnt. Das sich entwickelnde Ammoniak hat einen Geruch, ähnlich dem, der bei dem Kochen der Galle mit Kali entsteht.

Wird das Kochen mit mäfsig concentrirter Kalilauge, unter zeitweisem Ersatze des verdampften Wassers lange genug fortgesetzt, so entsteht unter Abscheidung schwärzlicher Flocken, eine bräunliche Lösung, die durch Zusatz von Essigsäure einen im Ueberschufs derselben löslichen Körper, in grauen Flocken fallen läfst; Eigenschaften, die auf die Gegenwart von Protein hindeuten.

Mit Salpetersäure gekocht, löst sich das Legumin unter Entweichen von salpetrigsauren Dämpfen zu einer gelben Flüssigkeit, die durch Zusatz von Ammoniak oder Kali roth wird. Es scheint sich demnach Xanthoprotein-Säure gebildet zu haben.

Herr Professor Liebig hat in seiner Abhandlung über die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel des Pflanzenreichs angegeben, dafs das durch Säuren gefällte Legumin immer sauer reagire. Man hat geglaubt, dafs diese Reaktion nicht dem Legumin zukomme, sondern der Verbindung desselben mit der, zur Fällung angewandten Säure. Jones hat gezeigt, dafs das durch Schwefelsäure gefällte Legumin keine Schwefelsäure enthalte. Diese Erfahrung, so wie die saure Reaktion des Caseins, welches feuchtes Lakmuspapier röthet, selbst wenn es aus der Lösung in schwefelsäurehaltigem Wasser durch kohlensaures Alkali gefällt, und von diesem soviel zugesetzt wird, dafs die Flüssigkeit neu-

wie mit der Humussäure der Pflanzenphysiologen und Chemiker. So wie diese letzteren alles mit diesem Namen belegten, was schwarz oder braun war und was sich in Alkalien mit brauner Farbe löste, so wurde eine jede nicht krystallisirbare Flüssigkeit des Thierkörpers, die sauer reagirte, als Milchsäure erklärt, weil es thierische Secretionen giebt, wie die Milch, in der sich Milchsäure unter gewissen Bedingungen in großer Menge erzeugt.

Wir wissen jetzt durch die Versuche von Haidlen (Annalen der Chemie Bd. XLV. S. 263), daß die Milch kein milchsaures Salz enthält, daß die Entstehung der Milchsäure auf einer Veränderung beruht, die Milchzucker, ein stickstofffreier Körper durch faulenden Käsestoff erleidet.

Jetzt, da man über diese Thatsachen nicht mehr im Zweifel seyn kann, muß man fragen, aus was sich im Körper fleischfressender Thiere, die nur Proteinverbindungen und Fett geniessen, die Milchsäure erzeugen könnte, da, wie bemerkt, hierzu Amylon, Gummi, Zucker, kurz lauter solche Körper nöthig sind, die kein Protein enthalten.

Es ist durchaus unmöglich, das Vorhandenseyn der Milchsäure in dem Körper dieser Thiere vorauszusetzen, da sie bis jetzt noch nicht darin gefunden worden ist, und die Nahrung keine Substanz enthält, aus der sie entstehen könnte.

Es wird sich aus dem Folgenden ergeben, daß selbst das Blut von pflanzenfressenden Thieren, die in ihrer Nahrung solche Substanzen aufnehmen, keine milchsauren Salze enthält. Ehe ich jedoch dazu übergehe, die Methode und das Resultat meiner Versuche zu erwähnen, halte ich es für passend, zur Rechtfertigung des Ausgesprochenen einen Blick in die Geschichte der Milchsäure zu werfen und diejenigen Momente hervorzuheben, die wie es scheint hauptsächlich die irrthümliche Ansicht von der Bedeutung derselben vorbereitet haben.

Scheele war es, der zuerst die Milchsäure für eine eigenthümliche Säure hielt, die sich bei dem Sauerwerden der Milch

bildet. Er erhielt dieselbe nach einer unvollkommenen Methode aus sauren Molken als bräunlichen Syrup, ohne Zweifel vermischt mit sogenannten extraktiven Materien und Chlormetallen Chlornatrium, Chlorkalium. Einige französische Chemiker, Fourcroy und Vauquelin schlossen aus ihren Versuchen, dafs die Milchsäure mit einem thierischen Stoffe verbundene Essigsäure sey, eine Ansicht, die, wenn ich nicht irre, auch L. Gmelin und Andere theilten. Braconnot beschrieb dieselbe als Acide nanceique. Berzelius erwies von Neuem die Eigenthümlichkeit derselben.

Dieser grofse Chemiker unternahm im Jahre 1807 eine Analyse des Muskelfleisches, wobei er fand, dafs die Flüssigkeiten des Fleisches eine freie Säure enthalten, mit Scheele's Milchsäure gleiche Eigenschaften theilend und die er etwas reiner als Letzterer erhielt. Später entdeckte Berzelius die Milchsäure theils frei, theils in Verbindung mit Alkalien, Kali, Natron, Ammoniak, in fast allen thierischen Flüssigkeiten, im Harne, Schweifse so gut, wie im Blute, in der Milch u. s. w., ohne dieselbe jedoch anders, als in Form eines Syrups dargestellt zu haben. Er sagt: (Schweiggers Journal Bd. X. S. 147), „Wenn man sich von der Anwesenheit der Milchsäure überzeugen will, so löse man das Ganze (das Alkoholextrakt thierischer Flüssigkeiten, Thenard's Osmazom, von dem Berzelius zeigte, dafs es sehr zusammengesetzter Natur ist und namentlich milchsaure Salze, Chlormetalle und extraktive Stoffe enthält) in Alkohol auf, setze eine Mischung von Schwefelsäure, reichlich verdünnt mit Alkohol hinzu, bis ein Niederschlag erscheint, der schwefelsaures Kali oder Natron ist. Digerirt man diese geistige Auflösung (die Salzsäure, Schwefelsäure, Milchsäure und bisweilen Phosphorsäure enthält) mit kohlensaurem Bleioxyd, so vereinigen sich alle Säuren mit Bleioxyd, aber das milchsaure Bleioxyd allein (?) bleibt im Alkohol gelöst. Giefst man die milchsaure Bleioxydauflösung ab, scheidet das Blei durch einen

Strom Schwefelwasserstoffgas ab und verdunstet die klare Flüssigkeit, so bleibt die Milchsäure im Zustande eines sauren Syrups zurück."

Es ist hier zu bemerken, dafs das Chlorblei zwar im Alkohol von 94 Procent völlig unlöslich ist, jedoch von schwächerem Alkohol in geringer Menge aufgenommen wird.

Berzelius erklärte nun, auf seine Untersuchungen gestützt, die Milchsäure für ein allgemeines Produkt der freiwilligen Zerstörung thierischer Stoffe innerhalb des Thierkörpers und für einen wesentlichen Bestandtheil thierischer Flüssigkeiten, eine Ansicht, die den gröfsten Einflufs bis auf den heutigen Tag auf die Physiologie und Medizin ausübte, und deren Basis kein Forscher bisher sich erlaubte einer gründlichen Prüfung zu unterwerfen, obschon gerade die neueren Beobachtungen der leichten Bildung der Milchsäure zu Zweifeln an der Richtigkeit desselben führen mufsten.

Später wurde die Bildung der Milchsäure aufser bei der Säuerung der Milch bei der Gährung vieler Pflanzensäfte beobachtet, des Saftes der Runkelrüben, der weifsen Rüben, ferner der Abkochungen von Reis und Brechnüssen u. s. w., wie allbekannt ist.

In neuerer Zeit nun machte Pelouze die interessante Entdeckung, dafs Kälberlab die Zuckerlösung in Milchsäure umwandle, und Fremy fand später, dafs eine Zuckerlösung, einer Temperatur von 40° ausgesetzt, allmählig in Mannazucker, Dextrin und zuletzt in Milchsäure verwandelt wird.

Eine später von demselben Chemiker mit Boutron Charlard gemachte Beobachtung that dar, dafs aufser Lab, thierische Häute, stickstoffhaltige Körper im Allgemeinen diese Eigenschaft besitzen, dafs diese Substanzen jedoch nicht im frischen Zustande, sondern erst nachdem sie durch den atmosphärischen Sauerstoff eine Zersetzung erlitten haben, die Umsetzung des Zuckers hervorbringen, und dafs es vom Grude der erlittenen Verände-

rung abhängt, ob das Produkt der Umsetzung des Zuckers, Mannit, Dextrin, Milchsäure oder Kohlensäure und Alkohol ist. Alle diese Substanzen können durch eine Membran, die an verschiedenen Stellen in der Veränderung ungleich weit fortgeschritten, zugleich erzeugt werden.

Was vom Traubenzucker erwähnt, gilt auch vom Milchzucker.

Aus diesen wichtigen Beobachtungen haben viele Physiologen den ganz unrichtigen Schlufs gezogen, dafs sich bei normalem Verdauungsakte die Milchsäure bildet, und Einige sind so weit gegangen, zu behaupten, die stickstofffreien Substanzen (Liebig's Respirations-Materien) dienten hauptsächlich zur Bildung dieser dem thierischen Organismus so wichtigen und unentbehrlichen (wie man glaubt) Säure; eine ganz abentheuerliche Meinung.

Die Beobachtungen von Berzelius, Gay-Lussac, Pelouze, dafs Milchsäure frisch gefällten phosphorsauren Kalk mit Leichtigkeit aufzulösen vermag, hat die Veranlassung gegeben, dafs man dieselbe zum Auflösungs- und Transport-Mittel desselben machte, was eben so verkehrt ist, als wenn man aus ihrer Fähigkeit Blutkörperchen und Fleisch zu lösen folgern wollte, dafs durch sie die Proteinsubstanzen in den Organismus eingeführt würden.

Nach diesen historischen Einleitungen mögen kurz meine Versuche beschrieben werden.

Zwei Pfund kaum erkaltetes, vom Fibrin durch Schlagen befreites Ochsenblut, mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt, wurden mit Kalkhydrat im Ueberschufs zusammengerührt, und bis zur vollkommenen Abscheidung aller gerinnbaren Bestandtheile gekocht, nach kurzem Stehenbleiben auf das Filtrum gegossen, und das ganz klare, fast farblose Filtrat über mäfsigem Kohlenfeuer, als die Flüssigkeit concentrirter wurde auf dem Wasserbade, bis fast zur Trockne eingedampft.

Die Flüssigkeit färbte sich allmählig dunkler und der Rückstand hatte eine orangegelbe Farbe angenommen. Letzterer wurde mit Alkohol von 0,833 spez. Gewicht wiederholt extrahirt, die alkoholische Lösung filtrirt und zur Abscheidung der Basen mit Schwefelsäure, die mit Alkohol verdünnt war, tropfenweise versetzt, so lange Fällung enstand. Das neben Schwefelsäure die Säuren der in Alkohol gelösten Salze enthaltende Filtrat wurde mit frisch gefälltem kohlensaurem Bleioxyd so lange digerirt, bis alle saure Reaktion verschwunden war. Aus dem Filtrat fällte ich durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas alles Blei, verdünnte die von neuem filtrirte Flüssigkeit, nachdem ich sie etwas verdampft mit einer hinreichenden Quantität Wasser, erwärmte dieselbe unter tüchtigem Umschütteln mit frisch bereitetem kohlensauren Zinkoxydhydrat und filtrirte heifs. Die die Zinksalze enthaltende Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der zerriebene Rückstand mit Alkohol vollkommen ausgezogen, auf ein Filtrum gegossen und das zurückbleibende mit Alkohol ausgewaschen. Die durchgelaufene Flüssigkeit war durch extraktive Stoffe sehr dunkel gefärbt, und verhielt sich optisch wie eine Lösung von Biliverdin oder Chlorophyll.

Der Rückstand wurde sammt dem Filtrum mit Wasser ausgekocht, aufs Filtrum gegossen. Auf dem Filtrum blieb eine braunschwarze, pulvrige, wie Humus aussehende Substanz zurück. Das Filtrat wurde zur Syrupdicke verdunstet und ein Theil in einem Zuckergläschen der Krystallisation überlassen, ein andederer mit starkem Alkohol vermischt. Wenn milchsaures Zinkoxyd vorhanden gewesen wäre, wären im ersteren Falle Krystalle erhalten worden, im anderen hätte durch Alkohol eine Fällung entstehen müssen. Beides geschah nicht.

In zwei anderen Versuchen, mit der doppelten Menge Blut angestellt, digerirte ich die mit Schwefelsäure gefällte alkoholi-

sche Flüssigkeit nach der Verdünnung mit Wasser mit kohlensaurem Baryt statt mit kohlensaurem Bleioxyd, und versetzte das die Barytsalze enthaltende Filtrat mit schwefelsaurem Zinkoxyd so lange, als ein Niederschlag entstand, verdampfte das Filtrat zur Syrupdicke und stellte es zur Krystallisation neben Schwefelsäure unter eine Glasglocke. Keine Krystalle. Der Rückstand löste sich in Alkohol auf.

In dem Blute eines an Pneumonie krankliegenden, das durch Venaesection erhalten wurde, fand ich auf dieselbe Weise ebenfalls keine Milchsäure. Dagegen machte ich zwei Versuche mit Blut, dem ich vorher eine ganz kleine Quantität milchsaures Natron zugesetzt und es gelang, jedesmal unzweideutig Krystalle von milchsaurem Zinkoxyd zu erhalten.

Noch nicht zufrieden, begab ich mich selbst in das Schlachthaus, fing sieben Schoppen Blut, wie es aus den geöffneten Adern flofs, auf, und gofs dasselbe unter Umschütteln in eine grofse Flasche, die die vierfache Menge gewöhnlichen Alkohol mit Schwefelsäure angesäuert, enthielt. Der Inhalt der Flasche wurde auf ein Seihtuch gegossen, und mit siedend aufgegossenem Wasser ausgewaschen, der Alkohol grofsentheils abfiltrirt, der Rest verdampft, mit Alkohol extrahirt, und weiter wie oben verfahren. Keine Spur milchsaures Zinkoxyd. So wenig wie im Blute, konnte ich in dem Inhalte des Magens und Duodenums eines hier Enthaupteten Milchsäure auffinden, obschon derselbe Materien verzehrt hatte, die Stärkmehl und Zucker in Menge enthalten.

Aus meinen Versuchen, die vielfach mit ganz gleichem Resultate wiederholt wurden, geht mit Bestimmtheit hervor, dafs die Milchsäure kein wesentlicher Bestandtheil des Blutes und der Säfte des thierischen Körpers überhaupt ist und dafs alle Vorstellungen über die Rolle derselben, die sich an die Gegenwart und Bildung derselben im gesunden Körper, die nur ver-

ausgesetzt aber nirgends bewiesen wurden, irrig sind, und betrachte dieselben als vollkommen widerlegt *).

Ueber die Einwirkung des neutralen chromsauren Kali's auf Schwefelleber und eine neue Bereitung des unterschwefligsauren Kali's;

von *O. Döpping.*

Die Veranlassung zu der folgenden Untersuchung gab eine bei der Bereitung der Chromoxydes gewonnene Salzlauge, die, der Untersuchung zu Folge, aufser Schwefelsäure noch unterschweflige Säure enthielt.

Ein für viel Zwecke brauchbares, sich durch seinen schönen Farbeton auszeichnendes, Chromoxyd erhält man nämlich wie bekannt durch die Reduktion des (sauren) chromsauren Kalis mittelst Schwefel bei gelinder Glühhitze. Lassaigne**), von dem dieses Verfahren angegeben wurde, schreibt auf das saure chromsaure Kali eine gleiche Gewichtsmenge Schwefel, auf 100 Theile des neutralen Salzes 40 Th. Schwefel vor. Der atomistischen Zusammensetzung nach ist, um ein Aequivalent doppelt chromsaures Kali in Chromoxyd und schwefelsaures Kali zu verwandeln, ein Aequivalent Schwefel erforderlich; von dem neutralen chromsauren Kali werden, auf ein Aequivalent Schwefel, zwei Aequivalente erfordert, und dann müfste der Rech-

---

*) Nach neueren von mir angestellten Versuchen giebt Kalbs-, Hammels- und Ochsenblut eine Asche, die mit Säuren nicht aufbraust, keine Kohlensäure und demzufolge das Blut auch keine milchsauren Alkalien enthält. Das Nähere in einer spätern Untersuchung. E.

**) Schubarths Elemente der technischen Chemie.

nung nach Kali in Freiheit treten, wenn der Prozefs in dieser Einfachheit vor sich gienge.

Der bei der Darstellung des Chromoxydes, nach obiger Weise, gewöhnlich verwendete Ueberschufs von Schwefel ist auf das einmal gebildete Oxyd des Chroms von keinem Nachtheil, indem dieses dadurch keine weitere Veränderung erfährt. Der überschüssige Schwefel entweicht theils durch die hohe Temperatur gasförmig, indem er sich im Contakt mit der Luft zu schwefliger Säure oxydirt, theils tritt er mit dem vorhandenen Kali in Wechselwirkung. Je nach der Menge des Schwefels, und der Temperatur, welche zum Glühen des Gemenges angewendet würde, sind die Verbindungen, welche aus dem Zusammenwirken des Schwefels, des Kalis und dem Sauerstoff der Chromsäure entstehen, verschieden. Schwefelsäure, unterschweflige Säure und Schwefelkalium, wurden bei mehreren Untersuchungen in den Füssigkeiten, welche durch das Auswaschen des Chromoxydes erhalten worden waren, nachgewiesen. In einigen derselben bestanden die aufgelösten Salze aus Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali, und zwar dann, wenn ein grosser Ueberschufs von Schwefel angewendet würde, in Anderen, wo ein grofser Ueberschufs des Schwefels vermieden worden, nur aus schwefelsaurem Kali und unterschwefligsaurem Kali.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs bei der ersten Einwirkung des chromsauren Kalis auf den Schwefel, bei einem Ueberschufs des letzteren unterschwefligsaures Kali entsteht, welches, theils durch die zugeführte Wärme, mehr aber durch die weiter entstehende hohe Temperatur, welche die Reduktion des chromsauren Kalis begleitet, wieder vernichtet wird, indem es in die angegebenen Verbindungen zerfällt.

Eine Methode zur Bereitung des unterschwefligsauren Kalis wollte, aus dem angeführten Grunde, auf diesem Wege nicht gelingen. Andere Resultate bekam ich aber, als ich eine Auflösung von neutralem chromsauren Kali (1 Theil Salz auf 8 Th.

Wasser) auf Schwefelkalium wirken liefs. In einem ersten Versuch wurde eine Auflösung von neutralem chromsaurem Kali mit starker Kalilauge (1,27 spec. Gew.) und Schwefel im Sandbade bei einer Temperatur, welche den Siedpunkt der Flüssigkeit nicht ganz erreichte, digerirt. Die Reduktion des chromsauren Kalis begann bald und Chromoxydhydrat schied sich aus. Da die Ingredienzien nur in einem approximativen Verhältnisse zu einander gegeben worden waren, so wurde von dem Einen oder dem Andern nach und nach so viel zugesetzt, bis kein freies Schwefelkalium und chromsaures Kali mehr in der Flüssigkeit enthalten waren, wobei das Schwefelkalium dem chromsauren Kali, das letztere dem ersten wieder als Reagens diente.

Es ist erforderlich, dafs man das Gemenge von Zeit zu Zeit umschüttelt, damit der Schwefel, welcher sich mit dem ausgeschiedenen Chromoxyd zu Boden setzt, mit der Kalilauge und dem chromsauren Kali in gehörige Berührung komme. War die Einwirkung beider Substanzen aufeinander bis zu dem angegebenen Verhältnifs vorgerückt, so wurde die Salzlauge vom Chromoxyd und überschüssigen Schwefel abfiltrirt, der Rückstand ausgewaschen, die Flüssigkeit in einem passenden Gefäfs zum Sieden erhitzt und einige Zeit kochend erhalten. Dies Verfahren ist erforderlich, wenn man die Salzlauge, welche stets freies Kali enthält, vom Chromoxyd vollständig befreien will, indem durch die blofse Digestionswärme nicht alles Chromoxyd aus dem Kali abgeschieden werden kann.

Die Lauge besitzt nach dem Filtriren eine gelbliche Farbe, ist frei von Schwefelsäure, und zum Krystallisationspunkt abgedampft, schiefst daraus ein Salz in weifslichen prismatischen Krystallen an. Die Mutterlauge lieferte, von dem Salze entfernt, ohne weitere Verdunstung ein Salz, dessen Gestalt ein rhombisches Octaëder ist und von dem Krystalle erhalten wurden, die im Längedurchmesser ungefähr ³/₄ Zoll haben mochten. Die Farbe des Salzes ist gelb, die Form deutlich ausgebildet. In

der Hitze verhielten sich beide Salze ganz gleich, sie gaben, wie das unterschwefligsaure Kali, Schwefel ab und es blieb ein röthlichbrauner Rückstand, der sich nach länger fortgesetztem Glühen weifs brannte. Die Auflösung der Salze, mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, trübte sich nach einiger Zeit, es bildete sich eine reichliche Ablagerung von Schwefel unter Entwickelung von schwefliger Säure. Diese Reactionen, so wie das Verhalten der aufgelösten Salze zu Baryt-, Blei- und Silbersalz-Solution, deutete darauf hin, dafs beide Salze in ihrer Zusammensetzung unterschweflige Säure enthielten.

Um das Salz auf eine noch einfachere und expeditere Weise zu erhalten, wendete ich in einem zweiten Versuch zur Reduktion des neutralen chromsauren Kalis eine Auflösung von Schwefelleber an, die durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen kohlensauren Kalis und Schwefel bereitet worden. Die Auflösung des chromsauren Kalis wurde in einer Abdampf-Schale, wie die vorige im Sandbade, erhitzt und nach und nach so viel Schwefelleber solution zugesetzt, bis beide Flüssigkeiten gegenseitig nicht mehr aufeinander einwirkten. Man erfährt dieses am sichersten, wenn man etwas der Salzlauge von dem Chromoxyd abfiltrirt, einen Theil derselben mit chromsauren Kali, den anderen mit Schwefelleber einige Zeit zum Sieden erhitzt. Bleibt die Flüssigkeit unverändert, d. h. scheidet sich kein grüner Niederschlag in der einen oder der andern Probe ab, so ist die Reduktion des chromsauren Kalis vollendet. Hierbei ist aber nicht aufser Acht zu lassen, dafs, da in der Salzlauge, vermöge des Herganges des Prozesses, stets freies Kali vorhanden ist, dieses einen Theil des Chromoxydhydrats aufgelöst enthalten kann, das sich beim Kochen abscheidet. Man thut daher wohl, um nicht getäuscht zu werden, die filtrirte Salzlauge vor der eben erwähnten Prüfung, für sich erst zum Sieden zu erhitzen und, im Falle sich Chromoxyd abscheidet, dieses zu entfernen.

Das sich ausscheidende Chromoxydhydrat besitzt eine gal-

lertartige Beschaffenheit und, wenn die Lösungen der Schwefelleber und des chromsauren Kalis zu concentrirt sind, gesteht oft der ganze Inhalt der Schale zu einer grünen Gallerte. Im letzteren Fall hilft man sich durch einen Zusatz von Wasser. Nach vollendeter Zersetzung wird das Ganze, um die voluminöse Beschaffenheit des Chromoxydhydrats zu vermindern, und das noch in dem freien Kali gelöste auszuscheiden, eine Zeitlang im Sieden erhalten, die Salzlauge dann abfiltrirt (was bei Verarbeitung gröfserer Massen, am besten durch befeuchtete Leinwand geschieht) das Chromoxyd mehrmals mit Wasser ausgekocht, und sämmtliche Laugen, nachdem man sie abermals eine Zeitlang im Sieden erhalten hat, wobei sich immer noch etwas Chromoxyd ausscheidet, zur Krystallisation befördert. — Da man nach dem beschriedenen Verfahren alles in dem chromsauren Kali enthaltene Chrom als Oxyd wieder erhält, welches wieder in chromsaures Kali regenerirt, oder zu anderen Zwekken verwendet werden kann, so verbindet diese Methode der Darstellung des unterschwefligsauren Kalis mit den früher gebräuchlichen, aufser der einfachen Darstellungsart auch gleiche Wohlfeilheit.

Die Salzlauge besitzt, wie die vorher erwähnte, eine gelbe Farbe, bei dem gehörigen Grad von Concentration scheidet sich zuerst eine geringe Menge schwefelsaures Kali aus derselben ab, welches seinen Ursprung aus der Schwefelleber hat, wenn diese beim Schmelzen einer zu starken Hitze ausgesetzt worden, oder das kohlensaure Kali schwefelsäurehaltig war. Nach der Entfernung des schwefelsauren Kalis und beim stärkern Concentriren der Lauge, schiefst das unterschwefligsaure Kali in schön ausgebildeten, grofsen rhombischen Octaëdern von gelber Farbe an. Verdunstet man die Mutterlange weiter, so krystallisirt daraus ein weniger intensiv gelb gefärbtes Salz, dessen Form eine sechsseitige Säule ist, welche oben mit zwei Flächen zugeschärft ist. Concentrirt man die Salzlauge zu stark, so ge-

steht oft die ganze Flüssigkeit zu einer aus feinen glänzenden Nadeln bestehenden Masse.

Beide Salze, das obenerwähnte in Octaëdern, und das in Prismen krystallisirende, scheiden sich jedoch nicht immer in der ebenerwähnten regelmäfsigen Folge ab, denn man erhält aus einer und derselben Salzlauge bald das Eine zuerst bald das Andere, und nicht selten sieht man, dafs sich nach dem weitern Verdunsten der Mutterlauge die Formen des Octaëders wieder bilden, nachdem sich vorher schon eine Krystallisation des octaëdrischen und prismatischen Salzes ausgeschieden hatte. Die Ursache dieser eigenthümlichen Erscheinung scheint von der Concentration der Lauge und einem mehr oder weniger raschen Eindampfen derselben abzuhängen, welcher gehörige Concentrationsgrad, die willkührliche Abscheidung des einen oder des andern Salzes zu bezwecken, um so schwieriger zu treffen ist, da sich das Salz leicht in Wasser löst und defswegen ein sehr starkes Eindampfen der Lauge nothwendig macht.

Die chemischen Eigenschaften dieser Salze weichen, so weit ich dieselben verfolgte, in keiner Beziehung von den Eigenschaften des nach anderen Methoden bereiteten unterschwefligsauren Kalis ab; — ihr Verhalten zu Reagentien habe ich bereits oben erwähnt. — An trockner Luft verändern sich die Krystalle nicht, an feuchter Luft zerfliefsen sie nach und nach, besonders leicht die des octaëdrischen Salzes. Bei höherer Temperatur getrocknet verlieren sie das Krystallwasser und werden weifs. Es scheint daher das Krystallisationswasser dieser Salze zu der eigenthümlichen Färbung derselben, in einer ähnlichen Beziehung zu stehen, wie in dem schwefelsauren Kupferoxyd und dem schwefelsauren Eisenoxydul u. m. a. gefärbten wasserhaltigen Salzen. Dafs die Färbung keiner fremden Ursache zuzuschreiben ist, vielleicht einem denkbar möglichen Gehalt von Schwefelkalium, beweist sein Verhalten zu der Auflösung eines

Bleisalzes. Auch kein Gehalt an Chrom konnte aufgefunden werden.

Das Auftreten dieses Salzes in der erwähnten eigenthümlichen und im allgemeinen seltenen Krystallform, veranlafste mich, um über die Constitution desselben, jeden Zweifel zu beseitigen, es einer Analyse zu unterwerfen. Ich theile die Resultate derselben in Folgendem mit:

Beide Salze wurden zur Entfernung des hygroscopischen Wassers theils über Schwefelsäure getrocknet, theils zwischen Druckpapier mit Hülfe einer hydraulischen Presse ausgeprefst, und letztere Operation einige Mal wiederholt, bis das Papier keine Feuchtigkeit mehr aufnahm. Im Wasserbade bis zu 100° C. erhitzt verlieren beide Salze ihr Krystallwasser so vollständig, dafs man bei denselben, wenn sie in einem Oelbade bis zu 150°—160° erhitzt werden, keine Gewichtsabnahme mehr bemerkt. Jedoch entweichen die letzten Antheile nur sehr langsam und man erreicht den Zweck schneller, wenn sogleich mit Hülfe der Temperatur von 150° — 160° operirt wird.

α. Bestimmungen des Wassers im prismatischen Salze.

1) 0,903 des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 150° 0,076 Wasser.

2) 0,992 des mittelst Papier getrockneten Salzes bei 150° 0,087 Wasser.

Bei der ersten Bestimmung verloren somit 100 Th. des Salzes 8,41 pCt.; in der zweiten 100 Th. 8,77 pCt.

β. Bestimmung des Kalis im wasserfreien primatischen Salze.

1) 1,512 wasserfreies Salz gaben, in einem Platintiegel so lange geglüht, bis die Farbe der Salzmasse in eine weifse übergegangen, und keine Gewichtsveränderung mehr bemerkbar war, 1,388 neutrales schwefelsaures Kali.

2) 1,049 gaben, auf dieselbe oben erwähnte Weise behandelt, 0,964 neutrales schwefelsaures Kali.

100 Th. des Salzes enthalten nach 1) 45,08 Kali.
nach 2) 45,23 „

Eine direkte Bestimmung der Säure, oder des Schwefels, wurde nicht vorgenommen, da sich aus den angegebenen Resultaten die Zusammensetzung derselben mit Sicherheit berechnen läfst. Es müssen, wenn die Analysen richtig sind, die Mengen des erhaltenen schwefelsauren Kalis, zu denen des zur Analyse angewendeten Salzes in demselben Verhältnifs stehen, wie das Atomgewicht des schwefelsauren Kalis zu dem des unbekannten Salzes. Führt man diese einfache Rerchnung aus, so erhält man aus den Resultaten:

1) 1188,57
2) 1187,31.

Das Atomgewicht des wasserfreien unterschwefligsauren Kalis ist = 1192,23. Die Differenz der beiden ersten Gröfsen und der letzteren ist so gering, dafs man über die Zusammensetzung des Salzes keinen Zweifel hegen kann.

Berechnet man aus obigen Resultaten die procentische Zusammensetzung des Salzes, so erhält man, wenn dem Wasser die mittlere Beobachtungsgröfse gegeben wird, aus

	1)	2)
Kali	45,08	45,23
unterschweflige Säure	46,33	46,18
Wasser	8,59	8,59
	100,00	100,00.

Dieser Wassergehalt entspricht, in der atomistischen Zusammensetzung des Salzes, einem Atom. Wird aus dem Atomgewicht des unterschwefligsauren Kalis, welches ein Mischungsgewicht Wasser enthält, die procentische Zusammensetzung des Salzes berechnet, so erhält man:

Kali	45,22
unterschweflige Säure	46,16
Wasser	8,62
	100,00

α. Bestimmung des Wassers im octaëdrischen Salz.

1) 3,869 des zwischen Papier mit Hülfe der Presse getrockneten Salzes verloren bei 150°, bis keine Gewichtsabnahme mehr bemerkbar war, 0,511 Wasser.

2) 1,511 verloren, auf gleiche Weise getrocknet, 0,200 Wasser.

3) 1,196 verloren, über Schwefelsäure getrocknet, bei 150° 0,158 Wasser.

4) 1,445 gaben, über Schwefelsäure getrocknet, bei obiger Temperatur, 0,189 Wasser ab.

100 Th. des Salzes verlieren nach 1) 13,21
2) 13,24
3) 13,21
4) 13,08 pCt. Wasser.

β. Bestimmung des Kalis im octaëdrischen Salz.

1) 1,058 lieferten, in einem Platintiegel so lange geglüht, bis die Salzmasse eine weifse Farbe angenommen und in neutrales schwefelsaures Kali verwandelt worden war, 0,961 Rückstand.

2) 0,815 lieferten, auf gleiche Weise behandelt 0,739 neutrales schwefelsaures Kali als Rückstand.

100 Th. des Salzes enthalten nach 1) 49,11 Kali.
nach 2) 49,03 „

Da sich aus diesen Angaben, wie bei dem vorigen Salz, das Atomgewicht der Säure des untersuchten Salzes wieder berechnen läfst, so wurde keine besondere Bestimmung desselben vorgenommen. Das Atomgewicht des wasserfreien Salzes ergiebt sich hieraus nach

1) zu 1201,12
2) zu . . . . 1203,23.

Beide Gröfsen stimmen wieder mit dem berechneten Atomgewicht des wasserfreien unterschwefligsauren Kalis = 1192,23 in einem solchen Verhältnifs überein, dafs man das untersuchte octaëdrische Salz ebenfalls für ein unterschwefligsaures Kali, nur mit einem gröfsern Wassergehalt, halten mufs.

Aus obigen Resultaten ergibt sich, der Wassergehalt zu 13,18 als resultirende aus den Beobachtungen genommen, folgende procentische Zusammensetzung:

	1)	2)
Kali	42,64	42,57
unterschweflige Säure	44,18	44,25
Wasser	13,18	13,18
	100,00	100,00.

Vergleicht man den Wassergehalt dieses Salzes mit demjenigen des vorigen, so sieht man, dafs dieses die Menge des in dem vorigen Salze enthaltenen Wassers ungefähr anderthalbmal in sich schliefst. Berechnet man hiernach den Wassergehalt, welcher mit einem Atom wasserfreien unterschwefligsauren Kali verbunden ist, so erhält man auf das Mischungsgewicht des letzteren = 1192,23, 181,03 Wasser. Diese Gröfse würde dem Werthe von 1½ Atomen Wasser am nächsten kommen, und berechnet man, von der Annahme ausgehend, 1 Atom unterschwefligsaures Kali enthalte 1½ Atom Wasser, oder 2 Atome des wasserfreien Salzes 3 Atome Krystallwasser, so erhält man auf 100 Th.

Kali	43,35
unterschweflige Säre	44,25
Wasser	12,40
	100,00.

Man könnte geneigt seyn anzunehmen, dafs der Wassergehalt des Salzes zwei Atomen entspräche, und dafs die Differenz zwischen dem gefundenen Wasser = 13,18 und dem berechneten = 15,87 durch die Trocknungsmethode des Salzes entstanden sey. Es wurde daher das Salz ohne alle Trocknung durch Glühen in schwefelsaures Kali verwandelt und aus diesem und der angewendeten Gewichtsmenge des Salzes das Mischungsgewicht des letzteren berechnet.

1) 1,641 unterschwefligsaures Kali gaben 1,286 neutrales schwefelsaures Kali. Das Atomgewichht des unterschwefligsauren Kalis hieraus berechnet giebt 1392,29; zieht man von die-

der Zahl die Summe der Mischungsgewichte des Kalis und der unterschwefligen Säure = 1192,25 ab, so erhält man als Rest 200,4.

2) 1,337 gaben 1,050 schwefelsaures Kali. Das Atomgewicht des unterschwefligsauren Kalis hieraus berechnet ist = 1389,34. Nach Abzug von 1192,25 bleibt als Rest 197,09.

Beide Zahlen 197,09 und 200,04 erreichen den Werth der Summe von zwei Aequivalent Wasser nicht, da sie doch der Voraussetzung gemäfs gröfser seyn müfsten. Die obige Annahme kann daher auf keine Weise gerechtfertigt werden.

Analytische Anwendung von schwefliger Säure oder schwefligsaurer Alkalien;

von *P. Berthier.*

Die schweflige Säure und die schwefligsauren Alkalien sind schon seit längerer Zeit bei mehreren Erzscheidungsprocessen mit Vortheil angewendet worden. Ich habe selbst einige ihrer Anwendungen angegeben und hauptsächlich gezeigt: 1) dafs man sich mittelst schwefliger Säure leicht vollkommen reines Titanoxyd und Zirkonerde verschaffen kann, die bekanntlich sehr schwer von den letzten Spuren Eisen zu befreien sind; 2) dafs man damit leicht das Chrom vom Eisen, die Thonerde von der Beryllerde u, s. w. trennen kann. Bei dieser Gelegenheit habe ich untersucht, worin die Einwirkung der schwefligen Säure auf die gewöhnlichsten Schwefelmetalle und auf einige Oxyde besteht *). Ich habe seitdem gefunden, dafs dieses Reagens, sowohl im freien Zustande, als auch in Verbindung mit Alkalien, neuer Anwendungen fähig ist, die mehrere analytische Operationen zu vereinfachen scheinen. Ich werde diese Anwen-

*) Annal. de Chimie T. LI. p. 191.

dungen mittheilen, nachdem ich zuerst die Haupteigenschaften der wichtigeren schwefligsauren Salze angegeben habe.

Schwefligsaurer Baryt und *Strontian* sind in Wasser fast unlöslich und sehr wenig löslich in schwefliger Säure.

Die schweflige Säure löst kohlensauren Kalk, selbst den natürlichen, leicht auf. Der *schwefligsaure Kalk* ist in Wasser kaum löslicher, als das schwefligsaure Salz; er löst sich in ziemlich beträchtlicher Menge in schwefliger Säure, erhitzt man aber die Auflösung zum Sieden, so scheidet er sich gröfstentheils in körnigen Krystallen ab.

Geglühte *Bittererde* löst sich leicht selbst in der Kälte, in schwefliger Säure auf; die Flüssigkeit trübt sich nicht beim Kochen, beim Verdunsten liefert sie durchsichtige, prismatische Krystalle von schwefligsaurem Salz.

Yttererde, als Hydrat oder kohlensaures Salz, löst sich in schwefliger Säure auf; die Auflösungen ihrer Salze werden in der Kälte durch schwefligsaure Alkalien nicht getrübt; erhitzt man aber zum Sieden, so schlägt sich die Erde vollständig als basisch schwefligsaures Salz nieder, das in Wasser völlig unlöslich aber löslich in schwefliger Säure ist.

Beryllerde verhält sich gegen schweflige Säure wie Bittererde; ihre Auflösungen trüben sich nicht beim Kochen.

Thonerde löst sich in schwefliger Säure auf, aber nur als feuchtes Hydrat; sie wird beim Kochen aus der Auflösung vollkommen gefällt; der Niederschlag ist Hydrat und kein basisch schwefligsaures Salz*). Dieses Hydrat ist gallertartig, leicht zu filtriren und zu waschen und nach dem Trocknen pulverig, undurchsichtig, schön weifs. Mit Säure übersättigte schwefligsaure Alkalien trüben die Thonerdesalze in der Kälte nicht, beim Kochen scheidet sich aber die Erde vollständig ab. Giefst man

*) Nach der Analyse von Gougginsperg (diese Annal. Bd. XLV. S. 132) hat der bei 74° entstehende Niederschlag die Formel SO_2, $Al_2O_3 + 4$ aq. D. Red.

überschüssiges Ammoniak in eine Auflösung von schwefligsaurer Thonerde, so löst sich ein beträchtlicher Antheil der anfangs niedergefallenen Erde wieder auf; beim Kochen scheidet sich die aufgelöste Portion aber wieder ab.

Erhitzt man eine Auflösung von phosphorsaurer Thonerde mit schwefligsaurem Ammoniak zum Sieden, so schlägt sich erstere vollständig nieder. Behandelt man aber eine Auflösung von arseniksaurer Thonerde auf die nämliche Weise, so fällt nur vollkommen reine Thonerde nieder, während alles Arsen in der Flüssigkeit als arsenige Säure bleibt.

Zirkonerde und *Titansäure* lösen sich, selbst als feuchtes Hydrat, nur in sehr geringer Menge in schwefliger Säure auf; der aufgelöste Antheil scheidet sich beim Kochen der Flüssigkeit vollständig ab. Zirkonerde- und Titanauflösungen werden in der Kälte durch schwefligsaures Ammoniak nicht getrübt, wenn man aber zum Sieden erhitzt, bis sich kein Geruch nach schwefliger Säure mehr zeigt, so fallen beide Oxyde vollständig nieder; sie sind alsdann beide leicht abzufiltriren und enthalten nach dem Waschen mit heifsem Wasser keine sehr merkliche Quantität schwefliger Säure.

Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak löst sich ohne Schwierigkeit in der Kälte in schwefliger Säure auf; wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so scheidet sich alles Uran als körniges und schön gelbes, basisch schwefligsaures Salz ab. Die gelben Uranoxydauflösungen werden durch schwefligsaures Ammoniak in der Siedhitze ebenfalls zersetzt; in der Kälte werden sie aber nicht davon getrübt.

Bringt man überschüssige schweflige Säure zu einer Auflösung von wolframsaurem Ammoniak, so erleidet dieses keine Veränderung und wenn man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt, so fällt die Wolframsäure nieder, ohne dafs sie durch die schweflige Säure in ihrem Ansehen, selbst in der Hitze, verändert wird.

Das *molybdänsaure Ammoniak* verhält sich anders: mit schwefliger Säure wird es in kurzer Zeit sehr schön blau, es bildet sich aber kein Niederschlag in der Flüssigkeit und man kann sie in verschlossenen Gefäfsen einengen, ohne dafs sie sich trübt oder entfärbt.

Wenn man *Chromoxydhydrat* oder *kohlensaures Chromoxyd* in schwefliger Säure auflösen will, so mufs man es in viel Wasser vertheilen und die Flüssigkeit mit Säure übersättigen: diese Flüssigkeit ist grün. Sie zersetzt sich beim Sieden unter Abscheidung des Chromgehalts als grünes, körniges, basisch schwefligsaures Salz; Ammoniak trübt sie nicht, ebensowenig kohlensaure Alkalien, diese Reagentien theilen ihr aber eine schwache Weinfarbe mit, ähnlich der des essigsauren Chromoxyds. Schwefligsaure Alkalien fällen kein Chromoxydsalz, selbst nicht beim längeren Sieden.

Leitet man schwefligsaures Gas in eine Auflösung von *neutralem chromsauren Kali*, so bildet sich ein beträchtlicher brauner Niederschlag von Chromsuperoxyd (deutoxyde de Chrome); der Niederschlag wird alsdann grün und löst sich nach und nach; man hat zuletzt eine Flüssigkeit, welche Schwefelsäure, Unterschwefelsäure und schweflige Säure enthält. Erhitzt man diese Flüssigkeit zum Sieden, so entweicht alle schweflige Säure und das Chrom fällt fast vollständig als basisch schwefligsaures Oxyd nieder (sous-sulfite de protoxyde). Auflösungen eines sauren chromsauren Alkalis werden durch schweflige Säure sogleich grün, ohne Trübung; die Flüssigkeit enthält ein Gemenge von schwefelsaurem und unterschwefelsaurem Chromoxyd; es bildet sich kein Niederschlag beim Kochen.

Kohlensaures Ceroxydul, so wie man es aus dem Cerit erhält, löst sich ohne Schwierigkeit in schwefliger Säure auf. Die Ceriumsalze werden in der Kälte durch schwefligsaure Alkalien nicht getrübt, in der Siedhitze werden sie aber, so wie das reine schwefligsaure Salz, vollkommen zerlegt und alles

Cerium scheidet sich als weifses und körniges, basisch schwefligsaures Salz ab, ganz wie die Yttererde. Wenn aufser dem Cerium in dem Cerit wirklich noch zwei andere Metalle, das Lanthan und Didymium enthalten sind, so folgt daraus, dafs diese Metalle sich alle drei zu schwefliger Säure auf dieselbe Weise verhalten.

Man weifs, dafs alle über dem Oxydul stehenden Oxyde des Mangans beim Auflösen in schwefliger Säure ein Gemenge von schwefelsaurem, unterschwefelsaurem und schwefligsaurem Salz liefern. Will man das schwefligsaure Salz rein haben, so mufs man kohlensaures Salz anwenden; dieses löst sich vollkommen in überschüssiger schwefliger Säure auf, wenn man aber diesen Ueberschufs in der Wärme verjagt, so schlägt sich ein basisches Salz nieder, das in Wasser wenig löslich ist, sich aber leicht in schwefliger Säure wieder auflöst. Die Manganoxydul-Auflösungen werden in der Kälte durch schwefligsaures Kali nicht getrübt, in der Siedhitze aber verhalten sie sich dagegen wie das reine schwefligsaure Salz. Versetzt man aber diese Auflösungen mit schwefligsaurem Ammoniak, so trüben sie sich nicht, wie lange man auch kochen mag.

Eisen, als feuchtes Oxydhydrat, löst sich sogleich in schwefliger Säure: auch das natürliche Hydrat ist darin merklich löslich. Die anfangs rothe Flüssigkeit wird später ganz farblos. Giefst man ein schwefligsaures Alkali in die Auflösung eines Eisenoxydsalzes, so wird die Flüssigkeit sogleich intensiv roth, selbst wenn sie sehr verdünnt ist, sie entfärbt sich aber fast augenblicklich, wenn man sie erhitzt und diese Entfärbung geht selbst in der Kälte, freiwillig und in sehr kurzer Zeit vor sich; es bildet sich Schwefelsäure und das Eisenoxyd wird zu Oxydul reducirt. Die Auflösungen trüben sich nicht beim Sieden, wenn die Luft dabei abgeschlossen wird; wenn sie aber, nachdem der Säure-Ueberschufs verjagt ist, der Luft ausgesetzt werden, so scheidet sich ziemlich schnell, besonders in der Wärme,

eine braunrothe Substanz daraus ab, die ein basisches Oxydsalz seyn mufs; die Flüssigkeit selbst wird deutlich roth.

Die Auflösungen des schwefligsauren Eisenoxyduls werden durch Ammoniak nur theilweise gefällt und es scheint selbst, dafs sie im hinreichend sauren Zustande gar nicht gefällt werden; nach dem Zusatz von Ammoniak wird aber das Eisen durch Schwefelmetalle vollkommen gefällt, was mit dem reinen schwefligsauren Salz nicht stattfindet, insofern sich ein lösliches unterschwefligsaures Salz bildet.

Phosphorsaures Eisenoxyd löst sich im feuchten Zustande beim Erwärmen in schwefliger Säure und in schwefligsaurem Ammoniak auf, aber langsam und schwierig. Versetzt man eine Auflösung von phosphorsaurem Eisenoxyd mit schwefligsaurem Ammoniak, so wird ersteres zuerst gröfstentheils gefällt, es löst sich beim Sieden aber nach und nach wieder auf. Besser verfährt man indessen, wenn man es zuerst in phosphorsaures Oxydul überführt, durch Zusatz von hinreichend schwefliger Säure; die Flüssigkeit wird alsdann durch schwefligsaures Ammoniak weder in der Kälte noch beim Erhitzen getrübt.

Arsensaures Eisenoxyd verhält sich wie das phosphorsaure Salz, nur mit dem Unterschied, dafs es leichter löslich ist, weil die schweflige Säure und die schwefligsauren Salze es rasch in arsenigsaures Oxydul umwandeln.

Kobalt- und *Nickel-Salze* werden durch schwefligsaures Ammoniak, selbst bei längerem Sieden nicht getrübt; von schwefligsaurem Kali werden sie aber in der Siedhitze theilweise zersetzt; es bleibt indessen ziemlich viel Oxyd in der Auflösung. Der Niederschlag ist ein basisch schwefligsaures Salz, das beim Waschen immer basischer zu werden scheint, wie man dieses bei vielen unlöslichen schwefligsauren Salzen beobachtet.

Flüssige schweflige Säure wirkt auf geglühtes Kupferoxyd in der Kälte langsam und schwach ein; die Flüssigkeit färbt sich deutlich grün. Beim Erhitzen ist die Einwirkung ziemlich rasch

und es entsteht zugleich eine blaue Flüssigkeit, die nur schwefelsaures Kupferoxyd enthält, neben einer unlöslichen schuppig-krystallinischen, sehr schön cochenillrothen Substanz, die 0,8 des angewandten Oxyds entspricht. Giefst man schweflige Säure auf künstliches oder natürliches kohlensaures Kupferoxyd, so geht die Auflösung unter Aufbrausen vor sich und man erhält eine Flüssigkeit, die schwefligsaures Kupferoxyd enthält; aber dieses Salz zersetzt sich von selbst nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich unter Einflufs des Sonnenlichts, sehr rasch aber beim Erwärmen. Die Flüssigkeit wird blau und enthält nur noch neutrales schwefelsaures Oxyd, während ein rother schuppiger Niederschlag entsteht.

Auflösungen von Kupferoxydsalzen werden von schwefliger Säure weder in der Wärme noch in der Kälte verändert; schwefligsaure Alkalien ändern ihre Farbe augenblicklich in Grün um, was vermuthen läfst, dafs sich schwefligsaures Oxyd bildet, es entsteht aber sogleich kein Niederschlag. Wenn man alsdann die Auflösung sich selbst überläfst, so zersetzt sie sich nach und nach und die nämliche Zersetzung geht in der Siedhitze sehr rasch vor sich. Es entsteht hierbei ein schwerer, körnig-krystallinischer, glänzender, schön cochenillerother Niederschlag und bei überschüssigem schwefligsaurem Alkali bleibt fast kein Kupfer in der Flüssigkeit.

Dieser rothe Niederschlag ist etwas wasserhaltiges schwefligsaures Kupferoxydul, so wie dies schon Chevreul nachgewiesen hat. In einer Retorte erhitzt giebt dieses Salz Wasser, schweflige Säure und dunkelrothes Kupferoxydul. An feuchter Luft verändert es sich nach und nach und geht in ein Gemenge von neutralem und basischem schwefelsauren Oxydsalz über; es ist fast unlöslich in Wasser, aber löslich in schwefliger Säure. Ammoniak und Salzsäure lösen es ebenfalls auf, aber Schwefelsäure, selbst verdünnte und ohne Erwärmen, zerlegt es augenblicklich in Oxyd, welches sich auflöst und in metalli-

sches Kupfer, welches als äufserst zartes, dunkelrothes, glanzloses Pulver zurückbleibt, das aber unter dem Polirstahl deutlich metallisch glänzende Blättchen erkennen läfst.

Zinnchlorür wird in der Kälte durch schwefligsaures Ammoniak gefällt, aber nicht vollständig; man mufs zum Sieden erhitzen, wenn kein Zinn in Auflösung bleiben soll. Der in der Kälte erhaltene Niederschlag ist ein schön weifses, basisches Salz; erhält man dieses Salz hinreichende Zeit mit Wasser im Sieden, so giebt es alle seine Säure ab und verwandelt sich in blafsgelbes wasserfreies Oxydul. Man weifs aus den Versuchen von Girardin*), dafs die schweflige Säure bei ihrer Einwirkung auf die Chlorverbindung dieses Metalls unter gewissen Umständen Schwefelzinn bildet.

Brechweinstein wird von schwefligsaurem Ammoniak nicht getrübt, selbst wenn man die Flüssigkeit lange im Sieden erhält.

Zinkoxyd (Pompholix) ist in schwefliger Säure auflöslich; erhitzt man die Auflösung zum Sieden, so läfst sie ein basisch schwefelsaures Salz fallen, das bei längerem Sieden sich zu zersetzen scheint, indem es immer weniger löslich wird. Die Zinksalze werden durch schwefligsaures Ammoniak nicht gefällt, selbst nicht in der Siedhitze.

Schwefligsaures Ammoniak zersetzt Quecksilberchlorid (Sublimat) in der Wärme ziemlich rasch; es bildet sich zuerst Chlorür, das sich in kleinen perlmutterglänzenden, krystallinischen Blättchen absetzt, bei weiterem Erhitzen mit hinreichend schwefligsaurem Salz wird das Chlorür zuerst grau, dann schwarz und zuletzt vollkommen reducirt. Das Quecksilber, welches anfangs eine voluminöse Masse bildet, sinkt nach und nach zusammen, aber ohne Glanz anzunehmen. Um es in Kügelchen zu vereinigen, mufs man es bekanntlich mit Salzsäure erhitzen.

Salpetersaures Silberoxyd wird von schwefligsauren Alka-

---

*) — und Hering (d. Annal. Bd. XXIX. S. 90). D. Red.

kalien gefällt und selbst von schwefliger Säure, so dafs nur eine sehr geringe Menge Silber in Auflösung bleibt. Das niedergefallene schwefligsaure Salz ist körnig, schön weifs und dem Ansehen nach ganz dem Chlorür ähnlich. Es ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in schwefliger Säure; Essigsäure zersetzt es nicht, stärkere Säuren entwickeln aber daraus schweflige Säure. Es löst sich leicht in Ammoniak. Wenn man es mit Wasser kocht, oder wenn man es auf einem Filter bei ohngefähr 100° trocknet, so verwandelt es sich in metallisches Silber und in schwefelsaures Silberoxyd. Es reducirt sich vollkommen und sehr leicht, wenn man dem Wasser, worin man es kocht, ein schwefligsaures Alkali im Ueberschufs zusetzt. Hält man eine ammoniakalische Auflösung von Chlorsilber, der man schwefligsaures Ammoniak zugesetzt hat, im Sieden, so schlägt sich alles Silber als Metall, in Gestalt eines matten, grauweifsen Pulvers nieder; es ist dies ein Mittel sich Silber im äufserst fein zertheilten Zustande zu verschaffen. Kocht man frischgefälltes feuchtes Chlorsilber mit der Auflösung eines schwefligsauren Alkalis, so zersetzt es sich und geht ebenfalls ziemlich schnell in metallisches Silber über. Wenn man indessen dieses Silber vollkommen rein haben will, so mufs es mit Ammoniak gewaschen werden.

Goldauflösungen werden durch schweflige Säure und schwefligsaure Salze sogleich und selbst in der Kälte reducirt; die Flüssigkeit wird durchscheinend bläulich, bei'm Sieden fällt alles Gold als braunes Pulver heraus.

Platinchlorid wird in der Wärme von schwefliger Säure entfärbt, aber langsam; durch schwefligsaures Kali oder Ammoniak geschieht dies dagegen sehr rasch, wenn die Auflösung vorher zum Sieden erhitzt war; wenn man keinen Ueberschufs von schwefligsaurem Salz hinzusetzt, so bleibt die Flüssigkeit, bei vollkommener Entfärbung klar, im entgegengesetzten Fall aber bildet sich ein weifser körniger Niederschlag, der bei'm Erkalten zu-

nimmt. Dieser Niederschlag, der wahrscheinlich ein alkalisches Doppelchlorür ist*), löst sich in viel namentlich heifsem Wasser. Wenn die Auflösungen des Platinchlorids u. s. w. beide kalt sind, so erhält man bei ihrem Vermischen augenblicklich einen gelben körnigen Niederschlag von Platinchlorid-Doppelsalz; erhitzt man aber diesen Niederschlag in einer Flüssigkeit, die schwefligsaures Salz enthält, so löst er sich unter Entfärbung auf und die hinreichend concentrirte Auflösung setzt beim Erkalten die oben erwähnte weifse körnige Verbindung ab.

Ich gehe nun zu den Fällen der chemischen Analyse und den Trennungen über, die sich aus obigen Thatsachen ergeben.

Thonerde und *Beryllerde*. — Beide Erden sind in dem Smaragd und in einigen anderen Mineralien enthalten und oft hat man sie von einander zu trennen, wenn man reine Beryllerde darstellen will. Wenn sie beide in Schwefelsäure aufgelöst sind, so kann man zuerst den gröfsten Theil der Thonerde entfernen, indem man diese durch Zusatz einer hinreichenden Menge von schwefelsaurem Ammoniak zur concentrirten Lösung in Alaun überführt; alsdann versetzt man die abgegossene und mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit schwefligsaurem Ammoniak im Ueberschufs und kocht, bis sich keine schweflige Säure mehr entwikkelt: die Thonerde schlägt sich vollständig nieder und die Beryllerde bleibt allein in Auflösung, aus der man sie durch Ammoniak fällt. Man könnte auch beide Erden mit Ammoniak niederschlagen, sie feucht in schwefliger Säure auflösen und die Auflösung bis zur vollkommenen Abscheidung der Thonerde kochen.

Thonerde und *Bittererde*. — Man kann die Bittererde auf dieselbe Weise von der Thonerde trennen, wie die Beryllerde.

Yttererde und *Beryllerde*; *Cerium* und *Beryllerde*. — Man scheidet die Yttererde und das Cerium von der Beryllerde ganz wie die Thonerde. Nach diesem Verfahren hat man eine be-

*) Siehe diese Annal. Bd. XXIII. S. 25 u. Bd. XLII. S. 316. Die Red.

trächtliche Quantität Beryllerde in einer Probe Yttererde aus dem Laboratorium der Ecole de Mines, die aus Gadolinit erhalten war, gefunden. Man weifs gegenwärtig, dafs gewisse Gadolinite in der That Beryllerde enthalten.

Thonerde oder *Yttererde* und *Eisen*. — Man versetzt die Auflösung mit schwefligsaurem Ammoniak oder man behandelt das Gemenge der feuchten Hydrate mit schwefliger Säure. Erhitzt man nun zum Sieden, so entfärbt sich die anfangs rothbraune Flüssigkeit, wie gering auch der Eisengehalt sey; es scheidet sich alle Thonerde oder alle Yttererde ab und das Eisen bleibt allein in Auflösung. Die Filtration mufs indessen mit einiger Vorsicht geschehen, weil durch Luftzutritt die niedergefallene Erde durch einen ocherigen Absatz verunreinigt werden könnte. Man kocht die Auflösung in einem Gefäfse mit engem Hals, füllt, wenn sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, dieses Gefäfs fast vollkommen mit kochendem Wasser an und verkorkt es; die Flüssigkeit wird auf ein Filter abgegossen, wenn sie ganz kalt ist, und wieder durch kochendes Wasser ersetzt u. s. w. Wenn das Eisen eine gewisse Quantität Phosphorsäure enthielt, so ist diese Säure in der Erde enthalten. Mit Arsensäure ist diefs nicht der Fall.

Thonerde oder *Yttererde* und *Mangan, Kobalt* oder *Nickel*. — Man setzt schwefligsaures Ammoniak zur Auflösung und kocht; die Erden fallen allein nieder.

Zirkonerde oder *Titansäure* und *Eisen* u. s. w. — Um einen Niederschlag von Zirkonerde oder Titansäure mit einem geringen Eisenoxydgehalt zu reinigen, kann man schweflige Säure nicht direct anwenden, da diese Säure nur einen kleinen Theil des Niederschlags auflöst und nicht alles Eisen abscheidet. Das Eisen mufs zuerst zu Oxydul reducirt seyn, wie schon früher angeführt, oder man wendet schwefligsaures Ammoniak an, was viel bequemer ist. Hierzu löst man den Niederschlag in Salzsäure auf, neutralisirt die Auflösung so genau wie möglich mit

Ammoniak, setzt schwefligsaures Ammoniak zu, kocht, bis sie sich nicht mehr trübt, und filtrirt mit der gehörigen Vorsicht. Alles Eisen bleibt in der Flüssigkeit und diese enthält weder Zirkonerde, noch Titan.

Uran und *Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel* oder *Zink*. — Man trennt das Uran von allen diesen Metallen, indem man die Auflösung nach dem Zusatz von schwefligsaurem Ammoniak kocht. Man könnte auch noch das Eisen davon trennen, aber nur allein das Eisen, durch Fällen der beiden Metalle mit einem kohlensauren Alkali, Wiederaufnehmen des Niederschlags in schwefliger Säure und Kochen: alles Eisen bliebe in der Flüssigkeit. Wenn das Uran nur geringe Mengen von Mangan, Kobalt, Nickel oder Zink enthält, so werden diese Metalle ebenfalls auf diese Weise abgeschieden und bleiben in Auflösung.

Chrom und *Eisen*. — Zur Trennung dieser Metalle von einander fällt man sie mittelst Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak und behandelt den feuchten Niederschlag mit schwefliger Säure in geringem Ueberschufs; alles Eisen löst sich auf, so wie eine gewisse Quantität Chrom und der Rest des letzteren Metalls geht in reines basisch schwefligsaures Salz über. Man kocht die Auflösung bis zur Entfärbung, wo sie alsdann nur noch Eisen enthält; um dieses letztere abzuscheiden, entfernt man alsdann zuerst die schweflige Säure, sey es mittelst Schwefelsäure oder Königswasser, und fügt nun ein Alkali oder ein kohlensaures Alkali zu; oder auch, man fällt, ohne Zersetzung des schwefligsauren Salzes, das Eisen durch ein Schwefelmetall.

Wenn eine Auflösung von Chrom gleichzeitig eine hinreichende Menge von Thonerde enthält, so wird alles Chromoxyd von dieser Erde mit niedergerissen, wenn man sie durch schwefligsaures Ammoniak fällt. Diefs gibt ein Mittel an die Hand, das Chrom von Eisen, Mangan u. s. w. zu scheiden. Wenn die Metalle gelöst sind, versetzt man die Flüssigkeit mit irgend einer Auflösung von Thonerde, Alaun z. B., giefst nun schweflig-

saures Ammoniak zu und kocht, bis sie sich nicht mehr trübt; man filtrirt und, wenn sie noch grün gefärbt ist, fügt von Neuem Alaun und schwefligsaures Ammoniak zu u. s. w. Der Niederschlag enthält alles Chrom und alle Thonerde, ohne Beimengung von anderen Oxyden; bei Behandlung mit kalter Kalilauge lösen sich beide, aber das Chrom fällt bei'm Kochen nieder, während nur Thonerde aufgelöst bleibt.

Phosphorsaures Eisenoxyd. — Man löst es in Salzsäure auf, versetzt die Flüssigkeit mit schwefliger Säure, schwefligsaurem Ammoniak und einer hinreichenden Menge Alaun, und erhitzt alsdann zum Sieden; die Thonerde schlägt sich nieder, indem sie alle Phosphorsäure mit niederreifst. Wenn gleichzeitig Arsen vorhanden war, so bleibt es als arsenige Säure vollständig in Auflösung.

Kupfer und *Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel* oder *Zink.* — Bringt man schwefligsaures Ammoniak im Ueberschufs zur Auflösung aller dieser Metalle und kocht, so fällt das Kupfer allein als rothes, basisch schwefligsaures Salz nieder. Man könnte dieses Verhalten namentlich zur Analyse des Messings anwenden; nach der Abscheidung des Kupfers, fällt man das Zink durch ein Schwefelmetall u. s. w.

Phosphorsaures oder *arsensaures Kupferoxyd.* — Löst man diese Salze in Salzsäure auf und kocht die Auflösuug mit schwefligsaurem Ammoniak, so scheidet sich das Kupfer als rothes schwefligsaures Salz ab; es bleibt nur eine äufserst geringe Menge in der Flüssigkeit.

Phosphorsaures und *arsensaures Bleioxyd* lassen sich, nach ihrer Auflösung in Salpetersäure auf dieselbe Weise analysiren.

Zinn und *Eisen.* — Man löst in Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit Ammoniak und setzt schwefligsaures Ammoniak zu. Alles Zinn fällt nieder und das Eisen bleibt allein in Auflösung.

Zinn und *Antimon.* — Wenn die beiden Metalle in con-

centrirter Salzsäure aufgelöst sind, versetzt man die Flüssigkeit mit Weinsäure, verdünnt mit Wasser, giefst schwefligsaures Ammoniak zu und kocht: das Zinn fällt nieder, das Antimon bleibt aufgelöst.

Gold und *Kupfer*. — Man könnte das Gold vom Kupfer mittelst schwefliger Säure trennen. Kocht man die Flüssigkeit, so vereinigte sich das Gold zu Krümchen, die schweflige Säure entwickelte sich und das Kupfersalz bliebe unverändert, nur etwas sauer geworden durch die Bildung einer gewissen Menge Schwefelsäure.

Gold und *Platin*. — Das nämliche Verfahren eignet sich zur Analyse einer Legirung von Gold und Platin.

(Annal. de Chim. et de Phys. III. Ser. T. VII. p. 74.)

Ueber die unterchlorige Säure und über die Löslichkeit des Chlors in Wasser;

von *J. Pelouze*.

Bei Wiederholung der hauptsächlichsten Versuche, welche Gay-Lussac in seiner Abhandlung über *die Verbindungen des Chlors mit Basen* *) beschreibt, machte ich die Beobachtung, dafs die Einwirkung des Chlors auf das rothe Quecksilberoxyd nicht constant sey und dafs sie durch die Bereitungsweise des letzteren modificirt werde.

Das Quecksilberoxyd, welches man durch Zersetzung von salpetersaurem Quecksilberoxyd oder von Quecksilberchlorid mittelst einem Ueberschufs von Kali, Waschen und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur erhält, giebt, wenn es in eine mit trocknem Chlor gefüllte Flasche geworfen wird, zu lebhafter

*) Diese Annal. Bd. XLIII. S. 153.

Licht- und Wärme-Entwickelung Anlafs. Zahlreiche Krystalle von Quecksilberchlorid erfüllen den Ballon und condensiren sich bald an seinen Wänden. Die grünlichgelbe Farbe des Gases verschwindet, indem eine rein orangegelbe, aber wenig intensive auftritt. Oeffnet man das erkaltete Gefäfs unter Wasser, so erfüllt letzteres den gröfsten Theil desselben; immer aber bleibt ein unlöslicher Rückstand, der freier Sauerstoff ist. Das Volum des letzteren wechselt je nach der angewandten Quantität Chlor, der Temperatur und Zustand der Vertheilung des Oxyds. Erkältet man das Chlor vorher, durch Eintauchen der Flasche in eine Kältemischung, so beobachtet man keine Lichterscheinung, die Temperatur des Gemenges erhebt sich nur wenig und fast alles Chlor geht in unterchlorige Säure über. Der abgeschiedene Sauerstoff beträgt nur sehr wenig, manchmal nichts.

Leitet man Chlor rasch in eine mit dem nämlichen Quecksilberoxyd gefüllte Röhre, so erhitzt sie sich stark und das entweichende Gas ist fast reines Sauerstoffgas. Beim langsamen Zuleiten von Chlor herrscht dagegen die unterchlorige Säure vor und umgiebt man endlich die Röhre mit Eis, so bildet sich ebenfalls diese Säure, wie schnell man auch das Chlor einleiten mag. Mit einem Worte, das einzige gasförmige Produkt, das durch Einwirkung des Chlors auf Quecksilberoxyd entsteht, ist unterchlorige Säure, wenn keine Temperaturerhöhung stattfindet.

Wendet man zur Darstellung der unterchlorigen Säure Quecksilberoxyd an, das durch Fällung und nachheriges Erhitzen auf 300 — 400° bereitet wurde, so erhält man beim Zusammenbringen mit Chlor nur das orangegelbe Gas von unterchloriger Säure.

Das von **Balard** zur Darstellung dieser Säure angegebene Verfahren ist complicirt und schwierig auszuführen. Es ist von **Gay-Lussac** dadurch sehr glücklich vereinfacht worden, dafs er vorschlug das unterchlorigsaure Gas direkt zu bereiten, durch

Zusammenbringen von trocknem Chlor und Quecksilberoxyd. Dieses Verfahren gelingt vollständig, wenn das Oxyd vorher calcinirt war; aber ein Volum Chlor erzeugt, bei seiner Einwirkung auf Quecksilberoxyd in einem verschlossenen Gefäfse nur die Hälfte seines eigenen Volums unterchlorigsaures Gas, beide Gase unter gleichem Druck und bei gleicher Temperatur gedacht. Diese, für die Geschichte der unterchlorigen Säure so wichtige Thatsache wurde durch einige von Gay-Lussac selbst angestellte merkwürdige Versuche aufser Zweifel gesetzt. Es folgt hieraus, dafs das Gas sich beim Oeffnen der Flasche, worin es bereitet wurde, mit einem gleichen Volum atmosphärischer Luft mengt.

Unabhängig von dieser Hauptverunreinigung ist das Gas auch mit Quecksilberchlorid und mit Oxyd in Berührung.

Alle diese Unannehmlichkeiten lassen sich vermeiden, wenn man die Säure ähnlich wie andere in Wasser lösliche und durch Quecksilber zersetzbare Gase darstellt; man verfährt hierzu auf folgende Art:

Man leitet Chlor, Blase für Blase, durch eine Waschflasche mit Wasser, sodann durch eine Chlorcalciumröhre und endlich durch eine Röhre, die gefälltes und wieder erhitztes Quecksilberoxyd enthält. An letztere Röhre ist eine engere angeschmolzen, deren Ende in eine Flasche taucht, in der man die Säure auffangen will. Die atmosphärische Luft ist bald durch das Gas aus der Flasche ausgetrieben.

Das unterchlorigsaure Gas läfst sich bei gewöhnlichem Luftdruck durch Erkälten auf — 20° flüssig erhalten. Es reicht hierzu hin, dafs man die Röhren, wodurch die unterchlorige Säure austritt, in einen kleinen, langhalsigen Glaskolben taucht, der mit einem Gemenge von Eis und Kochsalz umgeben ist. In 1 bis 2 Stunden lassen sich leicht mehrere Grammen flüssiger unterchloriger Säure gewinnen.

Die flüssige Säure ist roth, ganz ähnlich dem arteriellen

Blut, ihr Geruch erinnert an den des Chlors und Jods, er ist jedoch lebhafter, penetranter und afficirt die Augen schmerzhafter. Sie kommt zwischen 19 und 20° über Null ins Sieden; ihr Dampf ist röthlich gelb, ganz verschieden von der Farbe des Chlors, namentlich wenn man beide Gase vergleichend betrachtet. Sie erregt Husten und Blutspeien und wirkt ohne Zweifel, selbst in schwacher Dosis, als heftiges Gift.

Die unterchlorige Säure ist schwerer als Wasser; sie sinkt darin zu Boden und löst sich nach und nach mit orangegelber Farbe auf.

Arsen, Phosphor und Kalium verbrennen darin mit Flamme und oft mit heftiger Explosion, wenn man sie in die flüssige oder gasförmige Säure wirft. Gepulvertes Antimon verhält sich ebenso, nimmt man es aber in Stücken von der Gröfse eines Stecknadelkopfes, so kann man bei + 20° die flüssige unterchlorige Säure über dieses Metall abdestilliren, ohne dafs man eine Einwirkung bemerkt.

Die unterchlorige Säure verpufft in gelinder Wärme, bisweilen aber trennen sich ihre Elemente langsam und ohne Geräusch.

Merkwürdig ist ferner noch, dafs die Vibrationen, welche durch einen Feilstrich auf einer Röhre hervorgebracht werden, worin man einige Tropfen unterchlorige Säure condensirt hat, hinreichen, die Säure zum Verpuffen zu bringen, selbst wenn man sie auf — 20° erkältet hat. Das Uebergiefsen in ein anderes Gefäfs ist ebenfalls mit Gefahr verbunden.

Anfangs vermuthete ich, dafs die oben erwähnte rothe Flüssigkeit eine Verbindung von 1 Aeq. Chlor mit 2 Aeq. Sauerstoff sey; einerseits lassen aber die befolgte Darstellungsweise und andererseits ihre Zersetzungsprodukte in der Wärme, die in 2 Vol. Chlor auf 1 Vol. Sauerstoff bestehen, so wie die Vergleichung der Eigenschaften der wässrigen Auflösung mit der nach Gay-Lussac und Balard dargestellten, keinen Zweifel

über die Identität dieser Flüssigkeit mit der chlorigen Säure; diese Säure war bis jetzt nur im gasförmigen Zustande bekannt und die vorstehenden Versuche zeigen, dafs man sie, bei gewöhnlichem Druck und nur einige Grade unter 0 erkältet, flüssig erhalten kann.

Ich habe schon angeführt, dafs die unterchlorige Säure wirklich gefärbt ist, man mag sie im gasförmigen, im flüssigen oder im gelösten wässrigen Zustande betrachten. Diefs geht aus folgenden Thatsachen hervor:

Bringt man die durch Kälte flüssig gemachte unterchlorige Säure mit Wasser in niedriger Temperatur zusammen, so löst sie sich nach und nach unter Beibehaltung ihrer rothen Farbe auf. Diese Auflösungen behalten, beim Fractionniren alle eine orangegelbe Farbe bei.

Das Wasser, worin man direkt das unterchlorigsaure Gas auffängt, scheint sich anfangs nicht zu färben, seine Farbe wird aber in dem Maafse dunkler, als die Auflösung vorschreitet und diefs tritt ein, wie sorgfältig man auch alle Bedingungen des Versuchs constant einhält.

Schüttelt man diese Auflösung mit Quecksilberoxyd, so entfärbt sie sich nicht, was die Gegenwart von freiem Chlor auszuschliefsen scheint, insofern dieses auf das Oxyd einwirken und eine neue Quantität unterchloriger Säure bilden würde.

Mischt man Quecksilberoxyd mit Wasser von 2—3°, worin viele Krystalle von Chlorhydrat suspendirt sind, so verschwinden diese, unter Bildung von unterchloriger Säure und die Flüssigkeit hat, nach dem Absetzen des überschüssigen Oxyds eine entschieden gelbe Farbe. Mehrmals erhielt ich auf diese Art eine gefärbte Flüssigkeit, die nicht über dem 8—10fachen Volum unterchloriger Säure enthielt. Die niedrige Temperatur, bei welcher dieser Versuch vor sich geht, scheint die Erklärung auszuschliefsen, dafs die Farbe der Flüssigkeit von freiem Chlor herrühre.

Leitet man Chlor in kaltes Wasser, worin Quecksilberoxyd suspendirt ist, so erhält man ebenfalls eine gefärbte Auflösung von unterchloriger Säure.

Die concentrirten Auflösungen der Säure lassen in gelinder Wärme ein röthlich gelbes Gas entweichen.

Alle diese Thatsachen lassen sich in folgender Weise erklären:

Die unterchlorige Säure ist ein röthlichgelbes Gas. Diese Farbe ist ihr eigenthümlich; sie behält sie so lange bei, als sie gasförmig und wasserfrei ist; im tropfbarflüssigen Zustande erhöht sie sich.

Diese Säure bildet mit Wasser ein Hydrat von gelber, jedoch viel weniger intensiver Farbe, als die des Gases, so dafs die verdünnte Auflösung nicht merklich gefärbt erscheint, obwohl sie es in der That immer ist.

So erscheint Wasser, welches sein mehrfaches Volum unterchloriger Säure enthält, in einem gewöhnlichen Glase fast farblos; bringt man es aber in eine 2—3 Decimeter lange Röhre, so bemerkt man eine deutlich gelbe Farbe, was auch ganz so mit der nach Balard und Gay-Lussac dargestellten wässrigen unterchlorigen Säure der Fall ist.

Es scheint mir demnach, dafs die unterchlorige Säure, wie die anderen aus Chlor und Sauerstoff bestehenden Gase, wirklich gefärbt ist, und wenn diefs Gay-Lussac entging, so rührt diefs ohne Zweifel daher, dafs er nur verdünnte Auflösungen untersuchte.

Die unterchlorige Säure ist viel löslicher in Wasser, als man vermuthete. Bei 0° löst sich darin wenigstens das 200-fache Volum. Ein Cubik-Centimeter dieser Auflösung zerstört in der That 400 C. C. der normalen Auflösung von arseniger Säure. Da das Chlor und der Sauerstoff in der unterchlorigen Säure ein genau gleiches Bleichvermögen besitzen, wie diefs Gay-Lussac gezeigt hat, und die Formel ClO 2 Volum dieses Gases repräsentirt, so folgt daraus, dafs das Wasser, wie

schon erwähnt, das 200fache Volum davon auflöst. Ein Volum dieser Auflösung entfärbt, mit andern Worten, ebenso gut als 400 Vol. Chlor. Sie zeigt folglich 40,000 chlorometrische Grade.

Da die Dichtigkeit des unterchlorigsauren Gases = 2,977 ist, so wiegt 1 Litre davon, bei 0° und $0^m,760$, — 3,364 Grm.; 100 Th. Wasser lösen demnach 77,364 Th. unterchlorige Säure oder mehr als $^3/_4$ ihres Gewichts. Diese Verhältnisse entsprechen nahezu 1 Aeq. Säure und 6 Aeq. Wasser. Die wässrige unterchlorige Säure wurde genau von Balard untersucht, er hatte sie aber nicht so concentrirt erhalten, wefshalb ich einige ihrer Eigenschaften anführen will.

Ihre Farbe ist gelb, wie eine concentrirte Auflösung von Chlorgold; ihr Geruch ist durchdringend und unerträglich, ähnlich dem der Bleichsalze, aber weit stärker; sie wirkt sehr ätzend anf die Haut, welche davon rasch zerstört wird, indem eine lebhaft schmerzende, tiefe, schwierig vernarbende Wunde entsteht.

Antimon zersetzt sich rasch; Arsen entzündet sich darin, indem in der Flüssigkeit selbst ein schönes blaues Licht entsteht. Salzsäure, Ammoniak, Oxalsäure brausen damit sehr lebhaft auf; arsenige Säure oxydirt sich darin höher, indem eine Reihenfolge kleiner Verpuffungen auftritt.

Schwefelblei verwandelt sieh darin augenblicklich in schwefelsaures Salz und dieses Verhalten ist so entschieden, dafs man es noch in hohem Grad in der mit dem 100fachen Vol. Wasser verdünnten Auflösung bemerkt. Man kann diese Eigenschaft zum Bleichen von Getäfelwerk und Gemälden benutzen, an deren Oberfläche das Bleiweifs durch schwefelhaltige Ausdünstungen geschwärzt ist.

Die wässrige Auflösung der unterchlorigen Säure erzeugt in Manganoxydulauflösungen einen sammtschwarzen Niederschlag von reinem Mangansuperoxydhydrat. In Bleisalzen entsteht ein Niederschlag von Bleisuperoxyd.

Man kann sich der unterchlorigen Säure mit Vortheil zur Darstellung der beiden oben erwähnten Oxyde in einem Zustande der Vertheilung bedienen, welcher sie zu einigen eigenthümlichen Reactionen geeignet macht. Von den Bleisalzen eignet sich zur Gewinnung des Superoxyds am besten das in viel Wasser gelöste essigsaure Salz.

Hinsichtlich der Leichtigkeit, womit die unterchlorige Säure durch andere Materien, welche davon weder etwas aufnehmen noch etwas davon abgeben, in ihre Elemente zerlegt wird, läfst sich dieselbe neben das Wasserstoffsuperoxyd stellen, wie diefs schon Balard bemerkt hat. Auch von Chlorsilber wird ihre wässrige Auflösung rasch zersetzt.

Die leichte Zersetzbarkeit dieser Säure durch Salzsäure giebt ein herrliches Mittel an die Hand sich Krystalle von Chlorhydrat in reichlicher Menge zu verschaffen. Es reicht *hin eine* Auflösung von unterchloriger Säure auf + 2 bis 3° abzukühlen und tropfenweise Salzsäure zuzugiefsen. Das ausgeschiedene Chlor vereinigt sich mit dem Wasser, wodurch eine solche Masse von Krystallen entsteht, dafs die Flüssigkeit fast ganz fest wird.

Löslichkeit des Chlors in Wasser. — Die Ausmittelung dieser Löslichkeit ist insofern von einigem Interesse, als von dem Chlorwasser häufig Gebrauch gemacht wird; sie scheint aufserdem ziemlich sorglos bestimmt zu seyn, wenn man die in den Lehrbüchern angeführten so abweichenden Zahlen betrachtet.

Diese Löslichkeit läfst sich hinreichend genau mit der normalen Arseniklösung finden, von der Gay-Lussac zuerst zur Bestimmung des Gehalts der käuflichen Bleichsalze Gebrauch gemacht hat. Durch Befolgung dieser Methode bin ich zu folgenden Resultaten gelangt *):

---

*) Auf den Barometerstand ist hierbei keine Rücksicht genommen; die Bestimmungen wurden bei gewöhnlichem Druck vorgenommen.

Vol. des Wasser.		Vol. des gelöst, Chlors.		Temperatur.
100	—	175 — 180	—	0°
100	—	270 — 275	—	+ 9°
100	—	270 — 275	—	10
100	—	250 — 260	—	12
100	—	250 — 260	—	14
100	—	200 — 210	—	30
100	—	155 — 160	—	40
100	—	115 — 120	—	50
100	—	60 — 65	—	70.

Das Maximum der Löslichkeit ist bei 9 — 10° über 0; diefs ist genau die Temperatur, bei welcher die Krystalle von Chlorhydrat sich nicht mehr im Wasser bilden oder darin vollkommen verschwinden.

Das Wasser, worin man Chlor auffängt, löst davon um so weniger, je weiter man sich von diesem Punkt entfernt.

Bei 8 — 10° gut gesättigtes Chlorwasser ist stark grünlichgelb gefärbt; auf 0° erkältet, setzt es zahlreiche Flocken von Chlorhydrat ab und die Farbe der überstehenden Flüssigkeit wird viel heller.

Wenn das Wasser mit Chlor gesättigt ist und man schüttelt es mit Luft, so verliert es augenblicklich fast alles Gas und die Flüssigkeit wird farblos. Diese Thatsache liefs sich gewifs theoretisch vorhersehen, aber die aufserordentliche Leichtigkeit, mit der das Chlor ausgeschieden wird, durch so wenig lösliche Gase wie Stickstoff und Sauerstoff, war nicht bekannt und ist bei der Bereitung des Chlorwassers zu beobachten.

Um eine vollkommene Sättigung zu bewirken mufs man sich hüten, das Wasser zu schütteln, in das das Gas einströmt; denn so wenig Luft als auch in der Flasche bleiben mag, es findet Verdrängung einer gewissen Quantität Chlor statt und der Gehalt der Auflösung verringert sich.

(Annal. de Chim. et de Phys. III. S. T. VII. pag. 176).

Ueber die Löslichkeit des Chlors in Wasser;
von *Gay-Lussac.*

Pelouze hat in seiner Abhandlung eine Tabelle über die Löslichkeit des Chlors in Wasser bei verschiedenen Temperaturen mitgetheilt. Er fand, dafs die Löslichkeit ihr Maximum zwischen 9 und 10° erreiche und dafs sich auch bei dieser Temperatur das Chlorhydrat zersetze.

Ich habe mich genau mit dem nämlichen Gegenstand in meiner Abhandlung über die Cohäsion beschäftigt; da ich mir aber vornahm, die Löslichkeit einiger Gase besonders zu behandeln, so habe ich für die des Chlors nur das Maximum angegeben, welches ungefähr bei 8° liegt. Folgendes sind die Resultate, welche ich in meinen Noten finde:

Ein Volum Wasser nimmt auf bei

		Vol.
0 Grad	. . .	1,43 Chlor, bei 0° u. 0m. 76 gemessen gedocht.
3 »	. . .	1,52
6,5 »	. . .	2,08
7 »	. . .	2,17
8 »	. . .	3,04
10 »	. . .	3,00
17 »	. . .	2,37
35 »	. . .	1,61
50 »	. . .	1,19
70 »	. . .	0,71
100 »	. . .	0,15

Ich werde auf diese Löslichkeit des Chlors, die nur die scheinbare und nicht die wahre ist, wieder zurückkommen. Man erhält diese, wenn man die erstere durch $\frac{P}{P-f}$ multiplicirt, wobei P der atmosphärische Druck und f die jeder Temperatur cor-

respondirende Elasticität des Wasserdampfs ausdrückt. Wenn also die scheinbare Löslichkeit des Chlors bei 70° = 0,71 Vol. ist, so würde die wahre $= 0{,}71 \times \frac{0{,}7600}{0{,}5309} = 1{,}016$ Vol. seyn. Diese Bemerkung gilt für die Löslichkeit aller elastischen Flüssigkeiten.

(Annal. de Chim. et de Phys. III. S. T. VII. p. 124.)

Untersuchung des Leims nach längerem Kochen;

von *G. J. Mulder.* *)

Die Versuche des Herrn van Goudoever über die Zusammensetzung lange im Sieden erhaltener Gallerte **) sind theilweise von ihm fortgesetzt worden. Es war vorerst von Wichtigkeit, zu wissen, welche Veränderung der Leim durch länger als 55 Stunden dauerndes Kochen erleidet, ferner, wie sich das Chlor zu diesem Körper verhalte, um daraus zu ersehen, ob das Atomgewicht des länger gekochten Leims verschieden ausfällt von dem des nicht lange gekochten.

Aus den früheren Versuchen hat sich ergeben, dafs die Gallerte bei 55stündigem Kochen in 4 $(C_{13}\ H_{20}\ N_4\ O_5)$ + aq. verändert wird, eine Verbindung, die mit der chlorigsauren correspondirt, die man erhält, wenn durch gewöhnliche Gallerte Chlor geleitet wird = 4 $(C_{13}\ H_{20}\ N_4\ O_5) + Cl_2\ C_3$; durch Ammoniak bekommt man hieraus wieder die erstere Verbindung.

---

*) Vom Verfasser aus den »Scheikundige Onderzoekingen, gedaan in het Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool; Vijfde Stuk.« mitgetheilt.

**) Diese Annal. Bd. XLV. S. 62.

Die von Herrn van Goudoever ausgeführten Analysen sind mit G. bezeichnet.

Fischleim wurde 100 Stunden gekocht, filtrirt, abgedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und bei 120° getrocknet.

0,200 gaben 0,001 Asche.

0,434 gaben 0,779 Kohlensäure und 0,292 Wasser.

Kohlenstoff . . . . 49,65.
Wasserstoff . . . . 6,74.

Diefs ist dasselbe Resultat, wie mit Leim, der 55 Stunden lang im Sieden erhalten war.

Fischleim, der 55 Stunden lang gekocht hatte, wurde in Wasser aufgelöst und Chlor hinein geleitet. Der bei 110° in einem Luftstrom getrocknete Niederschlag gab:

I. 0,2705 gab 0,087 Chlorsilber = 13,31 Cl_2 O_3.
0,360 gab 0,564 Kohlensäure und 0,188 Wasser.

Fischleim, der 100 Stunden lang gekocht hatte, lieferte beim Behandeln mit Chlor eine chlorigsaure Verbindung von derselben Zusammensetzung.

II. 0,670 von einer anderen Bereitung gab 0,213 Chlorsilber = 13,15 Cl_2 O_3.

0,658 gaben 1,042 Kohlensäure und 0,332 Wasser.

III. 0,365 von einer anderen Bereitung gab 0,577 Kohlensäure und 0,183 Wasser.

	I. G.		II.		III. G.		At.		ber.
Kohlenstoff . . .	43,32	—	43,79	—	43,71	—	65	—	43,78
Wasserstoff . . .	5,79	—	5,61	—	5,56	—	100	—	5,51
Stickstoff . . .	„	—	„	—	„	—	20	—	15,59
Sauerstoff . . .	„	—	„	—	„	—	25	—	22,03
Chlorige Säure .	13,31	—	13,15	—	„	—	2	—	13,09

Die Formel, welche genau die gefundene Zusammensetzung ausdrückt, ist:

$$5\ (C_{13}\ H_{20}\ N_4\ O_5) + 2\ Cl_2\ O_3.$$

Durch langes Kochen ist demnach die Einwirkung des Chlors

auf den Leim und auch das Atomgewicht des letzteren modificirt worden. Während sich bei gewöhnlichem Leim 4 Aeq. mit 1 Aeq. chloriger Säure verbinden, haben wir hier eine Verbindung von 2 Aeq. der letzteren mit 5 Aeq. Leim.

Wir kennen nun folgende Verbindungen des Leims mit chloriger Säure:

$$Cl_2\ O_3 + C_{13}\ H_{20}\ N_4\ O_5$$
$$2\ (Cl_2\ O_3) + 3\ (C_{13}\ H_{20}\ N_4\ O_5)$$
$$Cl_2\ O_3 + 4\ (C_{13}\ H_{20}\ N_4\ O_5)$$
$$2\ (Cl_2\ O_3) + 5\ (C_{13}\ H_{20}\ N_4\ O_5).$$

Es liegen noch mehrere Verbindungen dazwischen, die aufgesucht werden müssen.

Untersuchung der Essigmutter (*Mycoderma* Pers., *Hygrocrocis* Agardh); von *Demselben*.

Das Entstehen organisirter Materien aus nicht organisirten chemischen Verbindungen, welches wir in der Entwickelung und dem Wachsthum organischer Wesen unter unseren Augen vor sich gehen sehen, ist und bleibt ein tiefes Geheimnifs für den Naturforscher. Es ist ihm bekannt, dafs Kohlensäure, Wasser und ein stickstoffhaltiger Körper (Ammoniak?) Nahrungsstoffe des Pflanzenreichs abgeben können und dafs das Thierreich aus diesem Pflanzenreich seinen Unterhalt zieht. Aber auf welche Weise aus diesen amorphen Materien Organe entstehen, ist und bleibt dunkel oder ganz und gar unbekannt; man weifs eben so wenig, warum Alkohol eine Flüssigkeit, Eisen bei gewöhnlicher Temperatur ein fester Körper ist, oder warum die eine Materie krystallisirt, die andere nicht, die eine Materie diese, eine andere jene Form annimmt. Wir müssen indessen streben, es zu er-

forschen. Um hierzu zu gelangen, mufs man vorerst die organisirten Wesen der niedrigsten Formation, deren Entstehen, Wachsthum und Ausbildung man verfolgen, deren Zusammensetzung man ausmitteln kann, deren Nahrung einfach ist und deren Organisation nicht einfacher seyn kann, einer Untersuchung unterwerfen, wie z. B. Schimmelpflanzen und Infusionsthierchen. Die Materien, aus welchen solche organisirte Wesen entstehen und alles, was aus denselben gebildet wird, kann man genau erforschen und da das organisirte Wesen keine anderen als bekannte Materien aufnehmen kann, so mufs man auch den Schlüssel zur Bildung der Organe auf rein chemischem Wege finden. Dieser Weg drängt sich uns von selbst auf; in einer Zeit, wo man eine mehr oder minder sichere Grundlage zur Kenntnifs der organischen Natur gelegt hat, in einer solchen Zeit darf man es wagen, von dem einfachen Stoffwechsel zu den Formänderungen sich zu erheben, deren uns die organische Natur solch' eine unabsehbare Reihe darbietet.

Dafs die Entstehung von Organen in der That auf einem chemischen Stoffwechsel beruht und eine Folge davon ist, kann Niemand in Zweifel ziehen; gegenwärtig aber erblickt man darin noch ganz anomale, eigenthümliche Aeufserungen der Materie in der Organisation, wefswegen man stets versäumt, den Stoffwechsel zu verfolgen, wo er vom rein Chemischen in's Organische übergeht.

Es ist nicht schwierig, einzelne Bedingungen zu finden, unter welchen die Organisation höchst einfach ist und worin der chemische Stoffwechsel noch im Bereich der Beobachtung liegt, so wie man sich zu den einfachsten Producten der organischen Natur wendet. Sind diese einmal genau erforscht, hat man ihre Bildungsweise erkannt, so kann man zu den zusammengesetzteren aufsteigen und man wird das Entstehen der Körper und die Erscheinungen der organischen Natur gewifs einmal eben so umfassen, als die Bildung eines Krystalls oder die Erscheinungen

des Magnetismus. Wer daran zweifelt, hat den Muth nicht, die Natur ernstlich zu fragen; wer aber auf solche Fragen eine andere Antwort erwartet, als sie die Natur den Menschen geben kann, der wird immer vergeblich hoffen.

Ich kenne keine geeignetere organisirte Materie, um in dieser Hinsicht die Untersuchung zu beginnen, als die so genannte *mater aceti*, eine Schimmelpflanze, die sich im Essig erzeugt und darin meistens eine dicke, lederartige Haut bildet, ähnlich einer rheumatischen Entzündungskruste. Sie bildet sich nicht nur in dem Essig, sondern auch aus dem Essig; in dem Maafse, als die Haut zunimmt, verschwindet die Essigsäure und läfst endlich nur Wasser zurück. Wir sehen hier zuerst die höchst merkwürdige Erscheinung, dafs aus den Elementen der Essigsäure eine Pflanze entsteht. Die Zusammensetzung der Essigsäure ist bekannt, die der Pflanze kann ausgemittelt werden; es ist diefs in der That einer der schönsten Fälle, um die Organisation und den chemischen Stoffwechsel mit einander in Verband zu bringen.

Die Schimmelpflanze gehört zur Gattung *Mycoderma* Pers. oder *Hygrocrocis* Ag.; sie läfst sich mit Recht als eine der einfachsten pflanzenartigen Bildungen betrachten; sie gehört eher den Pilzen als den Algan an. Träger mit kugelförmigen Sporidien habe ich an dieser, im Essig wachsenden Art (Mycoderma vini und Mycodermia cerevisiae, die wahrscheinlich eine Art ausmachen) niemals wahrgenommen. Sie entsteht nicht in Holzessig, sondern immer in Weinessig, Bieressig und auch in unvermengtem Essig, so dafs dadurch ganze Fässer voll in Wasser übergehen *); man findet sie auch sehr häufig in Essig, worin man organische Substanzen aufbewahrt. Diese Substanzen tragen indessen nichts zur Entwickelung der Schimmelpflanze bei; sie befördern nur das Entstehen eines Keims derselben, einer Zelle, die sich von der Masse abscheidet und nun als Keim aus

*) Berzelius Lehrbuch Bd. VIII. S. 374.

den Elementen der Essigsäure eine Pflanze bildet. Aus Weinessig, worin ganz verschiedene Substanzen bewahrt wurden, oder worin *nichts* aufbewahrt war, entwickelt sich vollkommen die nämliche Art von Mycoderma, dasselbe organisirte Gebilde, dieselbe Schimmelpflanze, von gleicher Form und gleicher chemischer Zusammensetzung.

Die Hauptbestandtheile des Weinessigs sind Essigsäure, $C_4 H_6 O_3$, und Wasser. Diese halten noch einige Salze, eine geringe Menge Zucker, Gummi und Extractivstoffe und vor allem etwas Protein aufgelöst, was von dem in Essigsäure löslichen Eiweifs der Trauben herrührt.

In Essig, worin Pflanzenstoffe, wie Gurken, Weichselkirschen u. s. w. aufbewahrt werden, kann die Quantität des letzteren, des Proteins, aus den Pflanzentheilen noch zunehmen, dafs diefs aber nicht nothwendig dazu ist, ergiebt sich aus dem Entstehen der Essigmutter in unvermengtem Wein- oder Bieressig.

Die Nahrungsstoffe dieser Schimmelpflanze sind also $C_4 H_6 O_3$, $H_2 O$ und $C_{40} H_{62} N_{10} O_{12}$.

Man findet nun in der That die Bestandtheile davon, *in einer einfachen Weise gruppirt*, in der Pflanze vor, während sowohl Protein wie Essigsäure aus der Flüssigkeit verschwinden; die Pflanze enthält ferner nichts anderes und die Umsetzung von Essigsäure und Protein in eine Pflanze ist demnach auf chemischem Wege zu verfolgen.

Es ist nicht minder merkwürdig, dafs die Pflanze immer dieselbe chemische Zusammensetzung hat und also die Organisation ein gewisses Verhältnifs von Essigsäure und Protein erheischt, von denen letzteres unverändert bleibt, erstere aber unter Aufnahme von Wasser den Zellenstoff bildet. Das neue Product der Essigsäure verbindet sich in atomistischen Verhältnissen mit dem Protein; die Organisation verlangt demnach chemische

Verhältnisse, eben so gut, als die Bildung von Gyps aus Kalk und Schwefelsäure.

Mit der erwähnten Mycoderma-Art habe ich einige Versuche angestellt. Die Schimmelpflanze war aus Essig genommen, worin man Pflanzenstoffe aufbewahrte. Der Essig war, obwohl immer Weinessig, von ganz verschiedenem Ursprung; in I. waren Johannisbeeren, in II. Gurken, in III. kleinere Gurken aufbewahrt worden. Letztere entstand sehr schnell; die ersten Spuren davon wurden 5 Tage nach dem Einlegen der Früchte in den Essig bemerkt; nach dem Wegnehmen der ersten Haut bildete sich in einer Woche eine zweite und so während 5 folgenden Wochen immer eine neue, während der Topf gut verschlossen war. Die Stärke der Essigsäure nahm mehr und mehr ab, bis endlich nur Wasser zurückblieb. Alle diese Häute hatten gleiche Eigenschaften.

Die von mir untersuchte Art der Mycoderma war immer eine lederartige, mehr oder weniger elastische, von Essig durchdrungene weifse Haut, aufser der in dem Essig der Johannisbeeren, welche röthlich war. Durch Kneten und Pressen der zerschnittenen Haut unter Wasser wurde sie vollkommen weifs und rein. Bei'm Trocknen zieht sie sich zusammen und bildet ein geruch- und geschmackloses Häutchen. Weder Wasser noch Alkohol nehmen bei'm Kochen etwas daraus auf. Bei'm Verbrennen giebt sie nicht die geringste Spur Asche und giebt demnach ein Beispiel ab von einer Pflanze, die keine sogenannten unorganischen Bestandtheile enthält. Bei der trockenen Destillation bleibt viel Kohle zurück, indem eine saure Flüssigkeit übergeht, aus der durch Kali Ammoniak entwickelt wird. Es ist also ein stickstoffhaltiger Körper darin.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird sie von concentrirter Schwefelsäure nicht verändert; durch Erwärmen wird sie erst roth, dann unter Zersetzung der Schwefelsäure braun und schwarz

gefärbt. Starke Salpetersäure färbt sie etwas gelb; bei'm Erhitzen löst sie sich nur sehr langsam darin auf. Salzsäure ist ohne merkbare Einwirkung. Starke Essigsäure löst in der Siedhitze etwas Protein daraus auf, welches durch Blutlaugensalz nachgewiesen werden kann. Mit starker Kalilauge entwickelt sich Ammoniak, verdünnte löst etwas Protein auf, das durch eine Säure wieder daraus gefällt werden kann. Durch lange Digestion mit Kali und starkes Auskochen mit Essigsäurehydrat läfst sich alles Protein ausziehen, während reine Cellulose bleibt.

Im gut durch Wasser und Alkohol gereinigten Zustande verliert sie von 120 — 135° nichts mehr an Gewicht; die Analyse der drei verschiedenen, oben genannten Arten gab:

I. 0,210 gaben 0,355 Kohlensäure und 0,123 Wasser.
II. 0,230 » 0,390 » und 0,125 »
III. 0,342 » 0,580 » und 0,200 »
0,256 » bei 15°,5 und 757,5mm. — 90 C. C. Stickgas und bei 17°,25 und 755mm. 99 C. C.

Diefs entspricht:

	I.	II.	III.	At.	berechn.
Kohlenstoff . .	46,75 —	46,89 —	46,89 —	136 —	46,60
Wasserstoff . .	6,51 —	6,52 —	6,50 —	230 —	6,40
Stickstoff . . .	» —	» —	3,87 —	10 —	3,96
Sauerstoff . . .	» —	» —	42,74 —	96 —	43,00.

Wie sich aus diesen Analysen ergibt, ist die Zusammensetzung der drei Häute von verschiedenem Weinessig, worin verschiedene Früchte aufbewahrt wurden, und die unter ganz verschiedenen Umständen sich bildeten, gleich, wefshalb an einer constanten Zusammensetzung der Schimmelpflanze nicht zu zweifeln ist. Die Bildung dieser einfachen Zellenpflanze ist durch ein bestimmtes atomistisches Verhältnifs der chemischen Stoffe bedingt, ohne welches dieselbe nicht stattfindet.

In der Formel habe ich den Stickstoffgehalt des Proteins zu

Grund gelegt, da Protein, aber kein anderer stickstoffhaltiger Körper, darin enthalten ist. Man kann durch Kali alles Protein ausziehen; was zurückbleibt, ist Cellulose, Zellenstoff, die mit keinem anderen Körper verbunden ist. Dieser von Payen untersuchte Zellenstoff hat, wie sich bei Wiederholung seiner Versuche allhier ergeben hat, die Formel C_{24} H_{42} O_{21}, oder die Formel des Inulins in seiner löslichen Modification. Die Mycoderma kann nun, sofern sie aus Zellenstoff und Protein besteht, als ganze Pflanze in einer Formel ausgedrückt werden. Die obige Formel entspricht 1 Aeq. Protein und 4 Aeq. Cellulose:

	C.		H.		N.		O.
Mycoderma . . .	136	—	230	—	10	—	96.
1 Aeq. Protein . .	40	—	62	—	10	—	12.
4 Aeq. Cellulose .	96	—	168	—	„	—	84.
	136	—	230	—	10	—	96.

Das Verhältnifs zwischen Cellulose und Protein mag in anderen Schimmelpflanzen anders seyn, es können auch noch andere Materien zur Bildung einer anderen Zellenpflanze mitwirken: in der Mycoderma aceti ist es = 1 : 4.

Verfolgen wir nun die Bildungsweise der Pflanze aus dem Essig, so ist vorerst zu bemerken, dafs das Protein, in dem Essig als Eiweifs der Trauben vorhanden, aus dem aufgelösten Zustand in einen festen übergeht, indem es dabei eine organische Form annimmt. Bei Anwendung von Holzessig mufs das Protein von den Pflanzentheilen, welche man darin aufbewahrt, geliefert werden; wie aber oben erwähnt wurde, so erzeugt reiner Weinessig ebenfalls Essigmutter.

Es fragt sich nun, wie die Cellulose der Zellenpflanze, der Mycoderma, entsteht; auf welche Weise sich C_{96} H_{168} O_{84} oder 4 Aeq. Cellulose mit Protein verbinden konnten und wo der Hauptbestandtheil der Zellenpflanze herstammt? Reiner Weinessig, welcher Essigmutter liefert, in Verbindung mit dem steten

Verschwinden der Essigsäure, zeigt uns, dafs diese Cellulose wirklich aus Essigsäure, aus $C_4\ H_6\ O_3$ entstehen mufs. Diefs kann nicht anders, als nach folgendem Schema geschehen.

24 Aeq. Essigsäure	. . . .	$C_{96}\ H_{144}\ O_{72}$
12 Aeq. Wasser	. . . .	$H_{24}\ O_{12}$
		$C_{96}\ H_{168}\ O_{84}$.

= 4 Aeq. Cellulose. Von 24 Aeq. des ersten Hydrats der Essigsäure scheiden sich 12 Aeq. Wasser ab, indem erstere 4 Aeq. Cellulose bilden, die Zellenform annehmen und dabei 1 Aeq. Protein, als unwesentlich zur Zellenform, jedoch aber als unentbehrlich zur Bildung der Pflanze aufnehmen.

Das Zurücktreten der Essigsäure zur organischen Form ist merkwürdig. Die Essigsäure, ein Product der Oxydation des Alkohols und letzterer ein Product der Gährung des Zuckers, steht scheinbar den organisirten Materien sehr ferne, nichtsdestoweniger ist sie noch fähig, Zellenform anzunehmen, indem 2 Aeq. des ersten Hydrats 1 Aeq. Wasser verlieren. In den Elementen der Essigsäure haben wir demnach nicht nur die Nahrungsstoffe der Pflanzen, sondern auch — wenn man so sagen darf — das Nährungsvermögen. Ein Keim der Zellenpflanze reicht *hin, um die* Elemente der Essigsäure zu bedingen, sich in Zellen zu gruppiren, d. h. Cellulose zu bilden. Es geht ferner aus dieser Untersuchung hervor, dafs die Essigsäure bestimmt der Pflanze als Nahrung dient: eine Beobachtung, die um so mehr Aufmerksamkeit verdient, als gegenwärtig mehr als je behauptet wird, dafs die organischen Materien erst völlig in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak zerfallen müssen, bevor sie den Pflanzen zur Nahrung dienen können.

Wir sehen hier ein unverwerfliches Beispiel des Gegentheils: in einem verschlossenen Raum, worin $C_4\ H_6\ O_3$ unmöglich O_8 aufnehmen können, um in $4\ CO_2 + 3\ H_2\ O$ überzugehen, bildet die Essigsäure, durch die erste dünne Lage der Mycoderma

von der im Fasse vorhandenen Luft abgeschlossen, unmittelbar Cellulose, ohne vorher zu Kohlensäure und Wasser geworden zu seyn. Die Schimmelbildungen, die auf Essigsäure haltenden Materien entstehen, auf faulenden Früchten z. B., können ganz wohl ihre Cellulose ebenfalls von der Essigsäure hernehmen und eben so kann die Essigsäure, die in fruchtbarer Erde öfters vorhanden ist, unmittelbar den Gefäfspflanzen sowohl, als den Zellenpflanzen geradezu als Nahrung, zur Bildung von Cellulose dienen.

Eine Naturforschung in diesem Sinne erscheint mir höchst wünschenswerth. Der erste Versuch steht noch isolirt da; sollen wir aber die chemische Zusammensetzung organisirter Wesen und ihr Entstehen kennen lernen — und diefs soll doch nach Wahrheit in späteren Zeiten geschehen — so müssen wir mit der Untersuchung von Gebilden der einfachsten Art beginnen.

Ueber die Verbindung nach Volumen von Aether mit Wasser zu Alkohol;

von *Hermann Kopp.*

Man nimmt an, dafs bei Verbindung zweier nicht gasförmigen Körper zu einer eben solchen Verbindung fast immer eine Aenderung in der Gröfse des erfüllten Raums eintritt, da man durch den Versuch das specifische Volum der entstehenden Verbindung fast nie der Summe der specifischen Volume der Bestandtheile gleich findet. Um über die Gröfse dieser Raumveränderung Aufschlufs zu erhalten, legt man meist die Angaben der spec. Gewichte so zu Grunde, wie sie der Versuch unmittelbar gegeben hat; um genauere Resultate zu erhalten, reducirt man alle spec. Gewichte, der Bestandtheile sowohl als der entstehenden Verbindung, auf eine und dieselbe Temperatur.

Untersucht man auf diese Weise, so stellen sich gewisse Regelmäfsigkeiten heraus, deren Existenz sich nicht in Zweifel ziehen läfst. Doch finden wir bei der Vereinigung von flüssigen Körpern zu flüssigen Verbindungen oder von festen Körpern zu festen Verbindungen nie so einfache Verhältnisse zwischen dem Volumen der Bestandtheile und dem Volum der Verbindung, als diefs bei der Vereinigung gasförmiger Körper zu gasförmigen Verbindungen beobachtet wird. Bei den letztern tritt entweder gar keine Condensation ein, oder Condensation in einfachen Verhältnissen; bei den erstern finden wir solche einfache Verhältnisse nie, obgleich sich Gesetzmäfsigkeiten offenbaren, die sich weit verfolgen lassen, und mit grofser Gewifsheit viele Vorausbestimmungen gestatten. — Die Frage bleibt: worin liegt die Ursache, dafs z. B. zwei flüssige Körper bei ihrer Vereinigung zu einer Flüssigkeit Condensation zeigen, während für den gasförmigen Zustand dieselben Körper sich ohne Condensation vereinigen?

Die Antwort auf diese Frage scheint mir folgende zu seyn: bei solchen Körpern findet auch bei der Vereinigung im tropfbar flüssigen Zustande keine Condensation statt; das *Statthaben* der Condensation ist nur scheinbar, weil wir die *Dichtigkeiten* der Bestandtheile und der entstehenden Verbindung bei anderen Temperaturen vergleichen, als wofür die Vergleichung statthaft ist.

Dieser Satz erscheint auffallend, und in der That liegen noch nicht genug experimentelle Beweise vor, um ihn als durch die Erfahrung vollständig begründet ansehen zu dürfen; er erscheint mir indefs aus theoretischen Gründen sehr wahrscheinlich, und bestätigt sich, wo bis jetzt eine Prüfung an Versuchen möglich ist. Das einzige Beispiel, wo diefs der Fall ist, ist der Alkohol, den wir als aus Aether und Wasser zusammengesetzt betrachten.

Ein Aequivalent Alkohol besteht aus einem Aequivalent

Aether und einem Aequivalent Wasser. Im Gaszustand vereinigt sich das Volum von einem Aequivalent Aether mit dem Volum von einem Aequivalent Wasser, ohne dafs eine Raumsveränderung eintritt; das Volum eines Aequivalents Alkohol ist durch die Summe der Volume seiner Bestandtheile gegeben.

Betrachten wir dieselben Körper im tropfbar flüssigen Zustand, so scheint allerdings nicht mit derselben Einfachheit das Volum der Verbindung aus den Volumen der Bestandtheile sich ableiten zu lassen.

Aus den Atomgewichten (es ist für diesen Zweck einerlei, nach welchem Atomgewicht der Kohle man rechnet; den folgenden Zahlen liegt die Bestimmung von Liebig und Redtenbacher zu Grunde) des Aethers, Wassers und Alkohols, und den Beobachtungen des spec. Gewichts durch Gay-Lussac:

Aether: Atomgewicht	465,8;	spec. Gew. 0,724	bei 12°,5
Wasser „	112,5;	„ „ 1	
Alkohol „	578,3;	„ „ 0,79235	bei 17°,8

ergiebt sich:

das Volum von 1 Aequivalent Aether bei 12°,5	= 643,4
„ „ „ „ „ Wasser	= 112,5
Summa	= 755,9

und durch diefse Summe müfste, der gewöhnlichen Ansicht zufolge, das Volum von einem Aequivalent Alkohol bei 12°,5 ausgedrückt seyn, wofern, ähnlich wie im gasförmigen Zustand, auch im tropfbarflüssigen der Alkohol aus Aether und Wasser ohne Condensation zusammengesetzt wäre. — Diefs ist aber nicht der Fall, und man nimmt Contraction an, denn das Volum von ein Aequivalent Alkohol ist bei 12°,5 nicht 755,9, sondern es ist kleiner; bei 17°,8 ist es nur 729,9, und also wird es bei 12°,5 noch mehr von der Summe der spec. Volume der Bestandtheile abweichen.

Je nachdem man die Vergleichung des spec. Volums einer

Verbindung mit der Summe der Volume der Bestandtheile bei verschiedenen Temperaturen durchführt, erhält man für die Contraction verschiedene Gröfsen. Bei welcher Temperatur soll mau nun eigentlich die Vergleichung vornehmen? Aber wenn die Wärme überhaupt einen Einflufs auf das Resultat ausübt, welches Recht hat man, Flüssigkeiten, die durch die Wärme verschieden affizirt werden, welche dieselben Erscheinungen bei *verschiedenen* Temperaturen zeigen, bei *einer* Temperatur zu vergleichen?

Eine Vergleichung der spec. Volume solcher verschiedenen Flüssigkeiten ist offenbar nur bei verschiedenen Temperaturen statthaft, bei solchen Temperaturen nämlich, wo die Wärme auf die verschiedenen Flüssigkeiten gleiche Wirkung ausübt. Die Vergleichung wird also statthaft seyn, wenn wir die verschiedenen Flüssigkeiten bei solchen Temperaturen betrachten, wo die Spannkraft ihrer Dämpfe gleich ist, wenn wir die spec. Volume z. B. bei den Siedpunkten (den Temperaturen für die Spannkraft einer Atmosphäre) vergleichen.

Sobald wir nach diesen Principien verfahren, ändern sich sogleich unsere Begriffe über die Contraction, die wir bei dem Alkohol als aus Wasser und Aether zusammengesetzt nach der bisherigen Betrachtungsweise hegten. Es ergiebt sich nämlich alsdann, dafs in dem Alkohol der Aether und das Wasser (alles im flüssigen Zustande gedacht) *ohne* Condensation enthalten sind.

Nach Gay-Lussac ist für 0m,76 Barometerstand:

der Siedpunkt des Aethers bei 35°,7
„ „ „ Wassers „ 100
„ „ „ Alkohols „ 78°,4.

Gay-Lussac hat zugleich die Zusammenziehung dieser Substanzen (durch Erkältung vom Siedepunkt abwärts) untersucht; seine Resultate stimmen mit denen späterer Experimentatoren überein. Hiernach, wenn wir die oben gegebenen Be-

stimmungen für die spec. Volume bei niederen Temperaturen zu Grunde legen, ist:

das spec. Volum des Aethers bei	35°,7 =	668
„ „ „ „ Wassers „	100 =	117
	Summa	785
das spec. Volum des Alkohols bei	78°,4 =	782

in beinahe vollkommener Uebereinstimmung, wonach also für den flüssigen Zustand im Alkohol die näheren Bestandtheile ohne Condensation enthalten sind, genau eben so, wie für den gasförmigen.

Die Uebereinstimmung kann vollkommen genannt werden, denn die Differenz liegt innerhalb der Gränzen der Unsicherheit unserer Kenntnisse über die spec. Gewichte, über die Ausdehnung durch die Wärme und über die Siedpunkte der dabei in Betracht kommenden Flüssigkeiten.

Berechnen wir z. B. (nach der Annahme, dafs für Temperaturen, wobei gleiche Spannkraft der Dämpfe stattfindet, im Alkohol die Bestandtheile ohne Condensation verbunden sind) das spec. Volum des Aethers, indem wir das des Alkohols und des Wassers als durch das Experiment bekannt annehmen, so finden wir es nach dem Obigen für 35°,7 = 782 — 117 = 665, entsprechend einem spec. Gewicht = 0,70045 für diese Temperatur. Hieraus und aus Gay-Lussac's Bestimmung der Verdichtung beim Erkalten findet man das spec. Gewicht = 0,727 bei 12°,5. Gay-Lussac bestimmte es für diese Temperatur = 0,724, Muncke für 12° = 0,733. Also giebt die Annahme ein mit der Erfahrung vollkommen übereinstimmendes Resultat.

Es ist natürlich, dafs diese Uebereinstimmung nicht allein für die Temperaturen, wobei die Spannkraft der Dämpfe 0m,76 beträgt, stattfindet, sondern überhaupt für alle Temperaturen, wobei die Spannkraft der Dämpfe gleich ist. Solche Temperaturen können wir *correspondirende* nennen. Es ist zwar die

Spannkraft des Aetherdampfs und des Alkoholdampfs nur ziemlich unvollkommen untersucht, aber es läfst sich doch mit Sicherheit auch für geringere Spannkräfte das Statthaben der fraglichen Uebereinstimmung nachweisen.

Die Spannkraft 0m,313 haben die Dämpfe des Aethers nach Gay-Lussac bei 15°, nach Schmidt bei 16°,5; wir wollen im Mittel 16° annehmen.

Diese Spannkraft hat der Wasserdampf bei 77°.

Weingeist (vom spec. Gewicht 0,813) hat dieselbe Spannkraft bei 57° (Ure); reiner Alkohol wird sie also bei einer etwas niedrigeren Temperatur haben, ohne dafs indefs die Differenz bedeutend seyn kann, da die Siedpunkte des Weingeistes vom angegebenen spec. Gewicht und des reinen Alkohols auch nur sehr unbedeutend von einander abweichen.

Es ist aber aus den obigen Bestimmungen und Gay-Lussac's Angaben für die Ausdehnung:

das spec. Volum des Aethers bei 16° = 647
„ „ „ „ Wassers „ 77 = 115
„ „ „ „ Alkohols „ 57 = 762

und wir finden also auch hier wieder vollkommene Uebereinstimmung.

Es ist im Vorstehenden für Aether, Wasser und Alkohol ein äufserst einfacher Zusammenhang, was die Gröfse des spec. Volums bei correspondirenden Temperaturen angeht, dargethan; zwischen dem Atomgewicht, der Dichtigkeit, der Ausdehnung durch die Wärme und der Expansionskraft ist ein Zusammenhang nachgewiesen, der höchst wahrscheinlich für alle analogen Fälle stattfindet; der eine Controle der Versuche über diese physikalischen Eigenschaften abgiebt, und die Vorausbestimmung Einer derselben gestattet, wenn die anderen gegeben sind.

Es dürfte danach scheinen, als ob die Körper im flüssigen

Zustand, für correspondirende Temperaturen betrachtet, bei ihrer Verbindung Condensationsgesetzen folgen, welche den im Gaszustand wahrgenommenen entsprechen, woraus weiter hervorginge, dafs wenn wir bisher Contractionen zu beobachten glaubten, die mit dieser Vermuthung im Widerspruch stehen, diefs davon herrührt, dafs die Vergleichung der spec. Volume bei *derselben* Temperatur, und nicht, wie es doch eigentlich seyn sollte, bei *correspondirenden* vorgenommen wurde. Die Vergleichung der specifischen Volume bei derselben Temperatur hat indefs auch Gesetzmäfsigkeiten erkennen lassen, deren Existenz aufser Zweifel gesetzt ist; es mufs also ein bedingender Zusammenhang zwischen den letzteren Gesetzmäfsigkeiten und denjenigen bestehen, die für correspondirende Temperaturen gefunden werden. Es liegen noch zu wenig geeignete Fälle vor, um diesen Zusammenhang nachweisen zu können; jedenfalls läfst sich jede Art dieser Gesetzmäfsigkeiten fürs erste selbstständig untersuchen, und ihre genaue Erkenntnifs, schon an sich sehr wichtig, kann zugleich als Vorarbeit für die spätere Aufsuchung des fraglichen Zusammenhangs betrachtet werden. Die Untersuchungen über die Contraction, die bei der Vereinigung verschiedener Bestandtheile von derselben Temperatur eintritt, über die Art, wie wir uns die Volumconstitution der Verbindungen, und die Relationen zwischen den spec. Volumen analoger Verbindungen bei nahe derselben Temperatur vorzustellen haben, verlieren also nicht im geringsten an Wichtigkeit, wenn auch für correspondirende Temperaturen einfachere Condensationsgesetze nachgewiesen werden; sie gewinnen im Gegentheil noch an Interesse, da sie die Erkenntnifs eines nothwendigen allgemeinen Zusammenhanges vorbereiten.

(Poggend. Annal. Bd. LVI. S. 371).

Hypothetisch trockene Säure.			Normaldifferenz	
Namen.	Formel.	Atomgewicht.	des specifischen Volums.	des Siedepunkts.
Ameisensäure . .	$C_2 H_2 O_3$	462,43	—234	— 18°
Benzoësäure . .	$C_{14} H_{10} O_3$	1412,39	+540	+ 132°
Bernsteinsäure . .	$C_4 H_4 O_3$	624,95	—209	+ 127°
Citronensäure . .	$C_4 H_4 O_4$	724,95	—193	+ 208°
Essigsäure . . .	$C_4 H_6 O_3$	637,43	0	0
Kampfersäure . .	$C_{10} H_{14} O_3$	1137,35	+329	+ 211°?
Korksäure . . .	$C_8 H_{12} O_3$	974,87	+219	+ 185°
Oxalsäure . . .	$C_2 O_3$	450,00	—404	+ 106°
Salpetersäure . .	$N_2 C_5$	677,04	—188	+ 10°
Schwefelsäure . .	$S O_3$	501,165	—372	+ 131°?
Schleimsäure . .	$C_6 H_8 O_7$	1199,91	+10	?
Valeriansäure . .	$C_{10} H_{18} O_3$	1162,32	+591	+ 56°

Die Angaben dieser Tabelle sind leicht verständlich; Normaldifferenz des Siedepunktes = —18° für die Ameisensäure bedeutet, dafs jede Verbindung dieser Säure um 18° *niedriger* siedet, als die entsprechende der Essigsäure. + 127° für die Bernsteinsäure, dafs jede Verbindung dieser Säure um 127° *höher* siedet, als die entsprechende der Essigsäure. Ebenso zeigen die + Differenzen, um wie viel das specifische Volum jeder Verbindung der zugehörigen Säure gröfser, die — Differenzen um wie kleiner es ist, als das der entsprechenden essigsauren Verbindung.

Ueber diese Zahlen, für welche übrigens bemerkt werden mufs, dafs einige, auf nur unvollkommnen und wenigen Beobachtungen beruhende, in die Tabelle der Vollständigkeit wegen aufgenommen worden sind, läfst sich, was Richtigkeit der einzelnen Daten und Gültigkeit der ganzen Tabelle betrifft, urtheilen, wenn man nach ihnen die spec. Volume und die Siedepunkte berechnet und mit der direkten Beobachtung vergleicht.

Die folgenden Tabellen enthalten diese Vergleichung; das zunächst sich ergebende, berechnete spec. Volum ist sogleich durch Division in das Atomgewicht in berechnetes spec. Gewicht verwandelt.

Specifische Gewichte.

	Hydrat.		Aethyloxyd.		Methyloxyd.	
	berechnet.	beobachtet.	berechnet.	beobachtet.	berechnet.	beobachtet.
Ameisensäure	1,222	1,235 *Liebig.*	0,921	0,912 *Liebig.*	0,974	noch nicht beobachtet.
Benzoësäure	1,225		1,054	1,053 *D'Arcet.*	1,10	1,1 *Dumas* und *Peligot.*
Bernsteinsäure	1,489	1,55 *Richter.* 1,5 *Unverdorben.*	1,056	1,036 *D'Arcet.*	1,149	noch nicht beobachtet.
Citronensäure	1,638	1,617 *Richter.*	1,136	1,142 *Malaguti.*	1,248	noch nicht beobachtet.
Essigsäure	1,065	1,063 *Mollerat.* 1,064 *Mohr.*	0,888	0,89 *Liebig.* 0,866 *Thénard.*	0,921	0,919 *Dumas* u. *Peligot.*
Kamphorsäure	1,209	1,194 *Malaguti.*	1,020	1,029 *Malaguti.*	1,068	noch nicht beobachtet.
Korksäure	1,178	noch nicht beobachtet.	0,986	1,003 *Laurent.*	1,032	1,014 *Laurent.*
Salpetersäure	1,530	1,522 *Mitscherlich.* 1,513 *Thénard.*		noch nicht dargestellt.	1,181	1,182 *Dumas* u. *Peligot.*
Schleimsäure	1,838	noch nicht beobachtet.	1,332	1,32 *Malaguti.*	1,429	1,48 *Malaguti.* 1,53 *Malaguti.*
Schwefelsäure	1,84	1,85 *Dalton.* 1,8427 *Gay-Lussac.*		noch nicht dargestellt.	1,252	1,324 *Dumas* u. *Peligot.*
Valeriansäure	0,984	0,974 *Winkler.* 0,937 *Dumas.*	0,888	0,894 *Otto.*	0,909	noch nicht beobachtet.

Die Belege für die Differenzzahlen der Siedepunkte, die Beobachtungen über diese Eigenschaft, sind bei weitem unvollständiger und unsicherer, als die über die Dichtigkeiten.

Siedepunkte.

	Hydrat.		Aethyloxyd.		Methyloxyd.	
	berechnet.	beobachtet.	berechnet.	beobachtet.	berechnet	beobachtet.
Ameisensäure	102°	100° *Bineau.* 98,5° *Liebig.*	57°	53,4° *Liebig.*	39°	noch nicht beobachtet.
Benzoësäure	252°	239° *Liebigs* Angabe.	207°	209° *Dumas* und *Boullay.*	189°	198° *Dumas* und *Peligot.*
Bernsteinsäure	247°	235° *D'Arcet.*	202°	210° *D'Arcet.*	184°	noch nicht beobachtet.
Citronensäure	328°	zersetzt sich unter 200°.	283°	283° *Malaguti.*	265°	noch nicht beobachtet.
Essigsäure	120°	120° *Liebig.*	75°	74° *Liebig's* Angabe.	57°	58° *Dumas* und *Peligot.*
Kamphersäure	331°	zersetzt sich vor dem Sieden.	286°	286° *Malaguti,* wobei es sich schon zersetzt.	268°	noch nicht beobachtet.
Korksäure	305°	noch nicht beobachtet.	260°	260° *Laurent.*	242°	noch nicht beobachtet.
Oxalsäure	226°	zersetzt sich vor dem Sieden.	181°	183° *Dumas.*	163°	161° *Dumas.*
Salpetersäure	130°	zersetzt sich schon weit früher.	85°	noch nicht dargestellt.	67°	67° *Dumas* und *Peligot.*
Schwefelsäure	251°	288° *Davy.* 327° *Dalton.*	206°	noch nicht dargestellt.	188°	188° *Dumas.*
Valeriansäure	176°	175° *Dumas.*	131°	133° *Otto.*	113°	noch nicht beobachtet.

Die bei Weitem überwiegende Mehrzahl der Beobachtungen schliefst sich den Resultaten der Berechnung sehr genügend an; nur für die weniger untersuchten Verbindungen, oder deren Siedepunkt so hoch ist, dafs die Bestimmung nothwendig grofsen Fehlerquellen ausgesetzt seyn mufs, haben Abweichungen statt, welche die angegebenen Differenzzahlen, die noch nicht durch Versuche hinlänglich scharf bestimmt, erscheinen lassen.

Der Nutzen solcher Tabellen, wie die oben zuerst gegebene, um die hauptsächlichsten Eigenschaften zahlreicher Verbindungen durch wenige Zahlenangaben auszudrücken, scheint aufser allen Zweifel gesetzt. Solche Tabellen werden für die Lehre von den physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen dasselbe seyn, was die stöchiometrischen Tabellen für die Lehre von der Zusammensetzung, und dasselbe Bedürfnifs der Ausdehnung und möglichst genauen Bestimmungen der einzelnen Zahlen, welches für die stöchiometrischen Tabellen so viele Kräfte vereinigte, macht sich auch jetzt noch bei den Tabellen über die physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen fühlbar.

Nachträgliches über das Thein;

von Dr. *J. Stenhouse* *).

Fünf Pfunde des wohlfeilsten schwarzen Bohea-Thee's (3 Schilling das Pfund) gaben 99,5 Gran Thein = 0,70 Thein.

Das sublimirte Thein gab bei der Analyse folgende Zahlen: 0,285 gaben 0,5125 Kohlensäure und 0,132 Wasser.

Mit Kupferoxyd verbrannt wurde ein Gasgemisch erhalten, $CO_2 : N = 4 : 1$.

*) Siehe diese Annal. Bd. XLV. S.

Diefs giebt:

	berechnet.		gefunden.
Kohlenstoff	49,978	—	49,72
Wasserstoff	5,082	—	5,14
Stickstoff	28,832	—	28,78
Sauerstoff	16,288	—	16,36.

Thein aus *Paraguay-Thee.* — Durch die Güte meines Freundes, Prof. Gardner erhielt ich eine neue Quantität Paraguay-Thee, welche mich in Stand setzte, die Analyse des darin enthaltenen Theins auszuführen und den Gehalt daran zu bestimmen. Der leichteste und wohlfeilste Weg das Thein aus dem Paraguay-Thee darzustellen ist durch Sublimation. Die filtrirte Infusion wird, nach dem Behandeln mit essigsaurem Bleioxyd, mit einem Ueberschufs von Bleiglätte gekocht, die klare Flüssigkeit zur Trockne verdampft und wie gewöhnlich sublimirt. 2 Pfd. gaben 12,5 Gran und in einem zweiten Versuch 14,5 Gran = 0,13 pCt. Diefs ist ohngefähr halb so viel, als ich in den meisten Kaffeesorten gefunden habe und 10mal weniger, als im chinesischen Thee. Das Thein aus dem Paraguay-Thee gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2905 gaben 0,525 Kohlens. und 0,134 Wasser.
II. 0,3192 „ 0,572 „ „ 0,1487 „

Beim Verbrennen mit Kupferoxyd wurde in 9 Röhren ein Gasgemenge erhalten, welches Kohlensäure und Stickgas im Verhältnifs wie 4 : 1 enthielt.

Diefs entspricht:

	gefunden.				At.		berechn.
	I.		II.				
Kohlenstoff	49,960	—	49,54	—	16	—	49,798
Wasserstoff	5,145	—	5,17	—	10	—	5,082
Stickstoff	28,927	—	28,68	—	2	—	28,832
Sauerstoff	15,968	—	16,61	—	4	—	16,288
	100,000		100,00				100,000.

Chlorwasserstoffsaures Thein bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches viel beständiger ist, als ersteres. Man erhält es leicht in kleinen, aber sehr deutlichen orangefarbigen Krystallen, wenn man eine heifse Auflösung von Thein in Salzsäure mit Platinchlorid versetzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzen sich die Krystalle ab, die man mit Alkohol oder Aether waschen kann.

I. 0,4637 der bei 100° C. getrockneten Verbindung gaben 0,412 Kohlensäure und 0,1155 Wasser.

II. 0,4347 gaben 0,386 Kohlensäure und 0,1184 Wasser.

I.	0,461	gaben 0,112	Platin	= 24,24 pCt.
II.	0,529	„ 0,130	„	= 24,57 „
III.	0,5828	„ 0,143	„	= 24,53 „
IV.	0,458	„ 0,112	„	= 24,45 „

Diefs entspricht:

	gefunden.		At.	berechn.
	I.	II.		
Kohlenstoff	24,56	24,55	16	24,32
Wasserstoff	2,76	3,02	22	2,72
Stickstoff	„	„	8	14,08
Sauerstoff	„	„	4	7,96
Chlor	„	„	6	26,41
Platin	24,46	„	1	24,51

$= C_{16}\ H_{20}\ N_8\ O_4,\ Cl_2\ H_2 + Pt.\ Cl_4.$

Nitrothein. — Mit diesem Namen bezeichne ich vorläufig die in grofsen glänzenden Blättchen krystallisirende Substanz, die bei längerer Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure auf Thein in der Siedhitze entsteht. Es ist nicht nöthig zur Darstellung rauchende Säure anzuwenden. Aus Wasser krystallisirt hat das Nitrothein Aehnlichkeit mit Cetin, jedoch mehr Perlglanz. Das sublimirte gleicht dem Naphtalin und beim freiwilligen Verdampfen setzt es sich in grofsen Rhomboëdern ab,

Beim Kochen des Nitrotheins mit Kalilauge entwickelt sich reichlich Ammoniak, wonach meine frühere Angabe zu berichtigen ist.

I. 0,2628 gaben 0,398 Kohlensäure und 0,1005 Wasser.
II. 0,2529 „ 0,3855 „ „ 0,0975 „

Mit Kupferoxyd verbrannt wurde Kohlensäure und Stickgas im Verhältnifs wie 5 : 1 erhalten.

Diefs entspricht:

	I.		II.
Kohlenstoff	41,87	—	42,15
Wasserstoff	4,24	—	4,28
Stickstoff	19,39	—	19,56
Sauerstoff	34,50	—	34,01.

Das Nitrothein scheint ein neutraler Körper zu seyn, wefshalb ich nicht im Stande war sein Atomgewicht zu bestimmen. — Man erhält aus dem Thein nicht mehr als 5 bis 6 pCt. davon.

Ueber eine fettartige Substanz im Bier;

Dr. *A. Vogel*, jun. in München.

Nach den vortrefflichen Arbeiten des Hrn. Prof. Liebig stammt das Fett im Thierkörper aus den stickstofffreien Nahrungsmitteln, welche durch die Verdauung in der Art eine Veränderung erleiden, dafs der Kohlenstoff dieser Substanzen in dem Thierkörper als Fett zurückbleibt.

Gegen diese Ansicht nehmen die französischen Chemiker Dumas und Boussingault *) an, dafs die Thiere, welcher Art sie auch seyen, kein Fett erzeugen, sondern es direkt aus dem Pflanzenreich empfangen, mithin diejenigen Thiere, welche

*) Siehe Annales de chimie et de physique T. IV. pag. 208.

Fett geniefsen, die einzigen sind, in denen man Fett in dem Zellgewebe sich anhäufen sieht.

Herr Prof. Liebig*) zeigt dagegen durch die quantitative Bestimmung des Fettes in mehreren vegetabilischen Nahrungsstoffen, wie z. B. in den Erbsen, den Bohnen, im Reis, Welschkorn etc., dafs die in diesen Nahrungsmitteln enthaltene geringe Menge Fett nicht im Gleichgewicht stehe mit dem Fett der damit gemästeten Thiere.

Zu den Nahrungsmitteln, welche der Erfahrung gemäfs auf die Fettbildung einen bestimmten Einflufs äufsern, gehört das Bier. Da über den Fettgehalt desselben noch keine Beobachtungen bekannt gemacht sind, so habe ich einige diesen Gegenstand betreffende Versuche angestellt.

Beim langsamen Abrauchen hinterläfst das Bier bekanntlich einen braunen klebrigen Rückstand. Dieser wurde bei 100° C. im Wasserbade getrocknet und zu feinem Pulver zerrieben. Mehrmals mit kochendem Aether behandelt giebt diese braune Substanz ein gelbes öliges Fett von eigenthümlichem dem Malz ähnlichen Geruch an den Aether ab, welches nach dem Verdampfen des Aethers in Tropfen zurückbleibt. Mit den Alkalien bildet dieses Fett auflösliche Seifen und hinterläfst auf Filtrirpapier einen Fettfleck. Unter dem Mikroskop konnten die Fettaugen deutlich erkannt werden.

Was die Quantität des Fettgehaltes im Bier betrifft, so ergab sich aus 3 übereinstimmenden Versuchen, dafs in 100 Thl. Bierextrakt 0,1605 in Aether lösliche Bestandtheile enthalten sind.

Da nun 1 Maas Münchner Winterbier beim Abrauchen im Durchschnitt 18 Quentchen Extrakt zurückläfst, so ergiebt sich hieraus, dafs dem Organismus durch ein Maas Bier 1,728 Gran fette Substanz zugeführt wird. Angenommen, dafs ein Indivi-

---

*) Siehe Annal. der Chemie und Pharmacie. Januar 1843.

dnum täglich 2 Maas trinkt; so würde ihm nach dieser Berechnung im Laufe eines Jahres 2½ Unze Zuwachs an Fett daraus entstehen, eine Gewichtszunahme, welche mit der aus Erfahrung bekannten häufigen Corpulenz der Biertrinker keineswegs übereinstimmt.

Da das Bier eine so geringe Quantität in Aether löslicher Bestandtheile enthält und als Nahrungsmittel nach der Erfahrung der Aerzte doch unzweifelhaft auf die Fettbildung Einflus hat, so mufs diese Wirkung nothwendig der Zersetzung der andern Bestandtheile des Bieres zugeschrieben werden, wodurch die von Hrn. Prof. Liebig aufgestellte Fettbildungstheorie eine neue Bestätigung erhält.

Chemische Untersuchung zweier Sorten Bleiweifs, nach der holländischen Methode fabricirt;

von *Chr. Link.*

Das Material der ersten Sorte war aus der Fabrik von Sprenger und Ebele aus Offenbach, die andere Sorte war Kremserweifs mit der Etiquette »Klagenfurth«.

Qualitative Untersuchung. — Beide Sorten gaben in Salpetersäure gelöst nur unbedeutende Trübungen. Die Lösung war reines salpetersaures Blei, aus welchem Schwefelwasserstoff alles Fixe fällte. Der Niederschlag war reines Schwefelblei.

Prüfung auf Essigsäure. — Das Bleiweifs wurde mit destillirtem Wasser gewaschen. Das Waschwasser enthielt essigsaures Blei; was die Reactionen mit Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff (Niederschläge), Schwefelsäure und Alkohol (Geruch nach Essigäther) zeigte.

Um zu sehen, ob Essigsäure in unlöslicher Form, als $^1/_6$ essigsaures Bleioxyd vorhanden, wurde verdünnte Schwefelsäure in einer Retorte erwärmt und Bleiweifs, doch nicht zur Sättigung, eingetragen und destillirt.

Die ersten Portionen des Destillats enthielten freie Schwefelsäure, welche durch die Kohlensäure übergerissen waren, sie wurden durch das Destillat heruntergewaschen. So lange diefs Chlorbarium trübte, wurde es zurückgegeben, und dann, als diefs nicht mehr der Fall war, $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestillirt. In keinem Stadium der Destillation zeigte sich Essigsäure durch den Geruch oder saure Reaction des Destillats. *Kein $^1/_6$ essigsaures Blei.*

Das gewaschene Bleiweifs sowohl, wie das ungewaschene, liefsen sich selbst bei 150° C. nicht von allem Wasser befreien; es gab immer noch Wasser aus beim schwachen Glühen. Es mufste also chemisch-gebundenes Wasser vorhanden seyn, wie die quantitative Analyse weiter unten zeigen wird.

Beide Sorten verhielten sich identisch.

Quantitative Bestimmung des Wassers und der Kohlensäure. — Das Bleiweifs wurde getrocknet und in einem Apparat für die organische Elementaranalyse durch Glühen und Bestimmung der Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre und des Kaliapparats das Wasser und die Kohlensäure bestimmt.

Offenbacher Bleiweifs.

Zwei verschiedene Proben wurden im Oelbad getrocknet, wobei aber Nro. II. länger behandelt wurde und wahrscheinlich auch heifser wurde wie Nro. I, denn sie gab die nämliche Menge Kohlensäure aber weniger Wasser wie I.

Nro. III. war im Wasserbad getrocknet und gab etwas mehr Wasser, aber gleichviel Kohlensäure wie I. Da der Versuch

aber mit Nro. I. gut stimmt, verdient er wohl Vertrauen in Bezug auf die Wasserbestimmung. Es gab nämlich:

Oelbad	Nro. I.	7,982 Grm. Bleiweifs	0,166 Wasser	0,883 Kohlens.
	Nro. II.	7,096 » »	0,121 »	0,801 »
Wasserbad	Nro. III.	11,043 » »	0,245 »	1,247 »

D. h. in 100:

I. 11,28 pCt. Kohlensäure und 2,12 pCt. Wasser
II. 11,28 pCt. » und 1,70 pCt. »
III. 11,28 pCt. » und 2,21 pCt. »

Kremserweifs im Wasserbad getrocknet in 100 Th.

I. 11,31 pCt. Kohlensäure und 2,24 pCt. Wasser
II. 11,26 pCt. » und 2,21 pCt. »
III. 11,30 pCt. » und 2,26 pCt. »

I.	10,535 Gr. Bleiweifs gaben nämlich	0,237 Aq.	1,192 CO_2
II.	10,702 » » » »	0,237 »	1,205 »
III.	9,015 » » » »	0,204 »	1,019 »

Beide Bleiweifssorten stimmen also ziemlich genau in ihrer Zusammensetzung überein. Reines kohlensaures Bleioxyd verlangt stöchiometrisch 16,54 pCt. Kohlensäure. Rechnet man für das gefundene Wasser ein gleiches Aequivalent Kohlensäure, so kömmt ziemlich genau diese Menge heraus. 11,28 pCt. Kohlensäure verlangen genau 2,15 pCt. Wasser.

Das Offenbacher Product enthält 11,28 pCt. Kohlensäure und nach der Analyse III, wozu der Stoff im Wasserbad getrocknet war, 2,21 pCt. Wasser also 0,05 pCt. zu viel. Das Kremserweifs enthält als Mittel der 3 Versuche 11,29 pCt. Kohlensäure, 2,23 pCt. Wasser.

Mit 11,28 pCt. Kohlensäure und 2,15 pCt. Wasser stimmt genau die Formel:

$$2\,(PbO,\ CO_2) + PbO,\ H_2O.$$

Mulder fand noch Sorten, zusammengesetzt nach:
5 $(PbO, CO_2) + 2\ PbO, H_2O$ und 3 $(PbO, CO_2) + PbO, H_2O$, aber keine Sorte, welche nicht mit einer dieser Formeln stimmte. Es kann also diefs einfache Aequivalentverhältnifs wohl nicht leicht zufällig seyn.

Mulder fand auch, dafs mit dem Gehalt an Kohlensäure auch die Qualität des Products zunehme.

Einfache Darstellung von unterschwefligsaurem Natron;

mitgetheilt von *F. A. Walchner.*

Eine bei dem Goldarbeiter Balbach dahier eingegangene Bestellung von vielen Pfunden dieses Salzes, welches in der neuesten Zeit sowohl zur Darstellung, als Vergoldung der Daguerre'schen Bilder angewendet wird, bestimmten mich und Herrn Balbach, eine möglichst einfache Methode der Darstellung aufzusuchen. Dabei ergab es sich, dafs man dieses Salz in sehr kurzer Zeit, in grofser Menge, auf nachstehende einfache Weise darstellen kann. Man trocknet reines krystallisirtes kohlensaures Natron möglichst vollständig, zerreibt es zu einem feinen Pulver, mengt 1 Pfund desselben mit 10 Loth Schwefelblumen und erhitzt das Gemenge in einer Glas- oder Porzellanschale allmählig bis zum Schmelzen des Schwefels. Die dabei zusammen backende Masse wird nun mit Erhaltung der gleichen Hitze zertheilt, umgerührt und gewendet und dadurch mit der Luft in allseitige Berührung gebracht. Das gebildete Schwefelnatrium geht bei diesen Verhältnissen, unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft und unter schwachem Erglühen in schwefligsaures Natron über. Man löst dieses in Wasser auf, scheidet das abgetrennte Eisen durch Filtration, kocht die Flüssigkeit sofort mit Schwefel-

blumen und erhält aus der abfiltrirten beinahe farbelosen, stark concentrirten Flüssigkeit das unterschwefligsaure Natron in sehr reinen und schönen Krystallen in reichlicher Menge.

Bei zu schneller Erhitzung des Gemenges brennt leicht etwas Schwefel ab; es bleibt sodann ein Antheil kohlensaures Natron unzersetzt, das bei der ersten Krystallisation das unterschwefligsaure Salz verunreiniget, davon aber sehr leicht getrennt werden kann.

Ueber die Bereitung des Berliner-Blau's;
von *E. Jacquemyns.*

Vor ungefähr 3 Monaten machte mich Hr. Prof. H. Rose, während seines Aufenthalts in Gand, auf das Cyan aufmerksam, das sich bei der Bereitung des Leuchtgases erzeugt. Ich versuchte zuerst die Gegenwart dieses Körpers in dem Kalk des Reinigungs-Apparats nachzuweisen, fand aber bald, dafs er keins enthielt und vermuthete nun, dafs das Gas sich in dem zur Aufnahme der ammoniakalischen Produkte bestimmten Wasser aufgelöst habe. Als ich Schwefelsäure diesen Flüssigkeiten hinzufügte, bis sie schwach sauer waren, und dann ein Eisenoxydsalz zugofs, erhielt ich einen ziemlich reichlichen blauen Niederschlag. Zwei Litre der Flüssigkeit gaben mir 1,5 Grm. Berlinerblau, wonach ich glaube, dafs ein Etablissement mit 8 bis 9 Tausend Brennern jeden Tag 2,7 Kil. dieser Verbindung liefern können.

Ich mufs noch erwähnen, dafs das so erhaltene Produkt keineswegs schön ist, und dafs die Bereitung des schwefelsauren Ammoniaks aus diesen Flüssigkeiten durch die Nothwendigkeit einen grofsen Theil der letzteren zu verdampfen, complicirt wird, während man, wenn man kein Berlinerblau bereitet, nur

diese Flüssigkeiten theilweise mit Kalk zu destilliren und die Dämpfe in hinreichend verdünnter Schwefelsäure aufzufangen braucht.

Es scheint mir evident, dafs das Cyan, bei dieser Operation, durch die Einwirkung des Ammoniaks auf die Kohle erzeugt wurde und wahrscheinlich entsteht auch das Cyan auf dieselbe Weise, bei der Darstellung des Berliner Blaus mittelst thierischer Materien.

Leitet man Ammoniakgas über ein, in einer eisernen Röhre rothglühendes Gemenge von Kohle, Eisen und Kali, so erzeugt sich immer Ferrocyankalium. Behandelt man dieses Gemenge mit Wasser, so erhält man eine Flüssigkeit, die filtrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit einem Eisenoxydsalz versetzt, einen schön blauen Niederschlag giebt.

Hiernach läfst die gewöhnliche Darstellungsweise des Berlinerblaus, durch Glühen thierischer Materien mit Kali und Eisen, viel zu wünschen übrig, weil das Ammoniak grofsentheils der Einwirkung des Kalis, des Eisens und der Kohle entgeht.

Diese Betrachtungen veranlafsten mich, die Bereitung des Berlinerblaus durch die Zersetzung der Destillationsprodukte von Knochen zu versuchen und dieses Verfahren gab mir Resultate, welche hoffen lassen, dafs es in der Ausführung Vortheile darbieten wird.

Ein Kilogramm lufttrockener Knochen wurde in einer gufseisernen Retorte stufenweise erhitzt; die flüchtigen Produkte wurden in eine rothglühende eiserne Röhre geleitet, welche ein mit starker Kalilauge durchtränktes Gemenge von Kohle und Eisenfeile enthielt.

Die flüchtigen Produkte traten alsdann in einen zur Verdichtung des Theers bestimmten Kühlapparat, dann in schwefelsäurehaltiges Wasser, welches das nicht zersetzte Ammoniak absorbirte und von da zur Absorbtion der Kohlensäure in eine Kaliröhre und endlich in ein Gasometer.

Ich erhielt so 640 Grm. thierischer Kohle; in der Röhre befand sich ein Gemenge, das nach dem Behandeln mit Wasser, Filtriren, Ansäuern und Fällen mit einem Eisenoxydsalz, 0,86 Grm. schönes Berlinerblau gab; in dem Gasometer waren endlich 126 Litre Gas enthalten.

Das Gas enthielt kein Ammoniak mehr; es machte geröthetes Lacmuspapier nicht blau und besafs weniger Geruch als Steinkohlengas; es roch nicht beim Verbrennen, gab aber auch wenig Licht. Bei einem anderen Versuch erhielt ich ein Gas von hinreichender Leuchtkraft, da ein Brenner dieses Gases 2-mal so viel Licht gab, als eine Kerze, wovon 4 auf das Pfund gehen. Diese Abweichung rührt ohne Zweifel davon her, dafs die Retorte und die Röhre bei der ersten Operation heifser waren; auch dauerte sie nicht so lange.

Man wird nach diesem Verfahren gewifs eben so viel Thierkohle als nach dem gewöhnlichen erhalten; man wird aber aufserdem Berlinerblau oder Blutlaugensalz gewinnen, wenn man sich erhitzter gufseiserner Retorten zu dem Gemenge von Kohle, Eisen und Kali bedient, und wenn man eine hinreichend grofse Quantität Dampf hindurch leitet um alles Kali zu benützen.

Die Ammoniaksalze sind wenig gefärbt, da fast aller Theer in der Röhre zersetzt wird; sie können als Dünger dienen, ohne dafs man nöthig hat, sie einer weiteren Zubereitung zu unterwerfen.

Bei einer dauernden Fabrikation steht nichts im Wege, dafs der Cylinder, welcher zur Bildung des Ferrocyankaliums bestimmt ist, in den nämlichen Ofen gelegt wird, wie die Retorten zur Fabrikation der Thierkohle. Es wird hinreichen die Retorten zur Fabrikation mittelst einer Röhre zu verbinden, ähnlich wie man sie bei der Steinkohlengasfabrikation anwendet und wo die Gase und Dämpfe sich in die Retorte begeben, die Kohle, Eisen und Kali enthält. Die flüchtigen Produkte gelangen alsdann in zwei Apparate, wovon der eine zur Aufsammlung des

Theers, der andere zur Aufnahme des unzersetzten Ammoniaks bestimmt ist; endlich leitet man sie in den Ofen oder auch in einen Reinigungsapparat mit Kalk und in den Gasometer, da die Gase, unter Umständen, mit Erfolg zur Erleuchtung dienen können.

Dieses Verfahren wird mehrere Vortheile gewähren, insofern einerseits die Fabriken von thierischer Kohle fast keinen übeln Geruch mehr verbreiten und weil sie anderseits der Agricultur Ammoniaksalze zu niedrigen Preisen liefern werden, wobei gleichwohl noch ein Theil der thierischen Materien benutzt wird, welche die Berlinerblau-Fabriken gegenwärtig consumiren.

(Annal. de Chim. et de Phys. III. S. T. VII. pag. 295.)

Leichte Darstellung von reinem Silberoxyd;

von *William Gregory.*

Man schlägt aus einer kupferhaltigen Silberauflösung das Silber mit Kochsalz nieder und wäscht das Chlorsilber durch Abgiefsen mit heifsem Wasser gut aus, indem man es mit dem Platinspatel zerdrückt, um alle Klumpen so viel als möglich zu verkleinern. Man darf es nicht in einem Mörser zerreiben, weil das Chlorsilber unter dem Pistill zusammenbackt.

Das *noch feuchte* Chlorsilber übergiefst man mit Kalilauge von 1,25 bis 1,30 spec. Gew. und kocht das Ganze, wo das Chlorsilber in wenigen Minuten in ein schwarzes Pulver von Silberoxyd verwandelt wird. Wenn eine Probe von letzterem in verdünnter Salpetersäure sich nicht ohne Rückstand auflöst, giefst man die Kalilauge ab, bringt nun das feuchte Pulver in einen Mörser und zerreibt es. Nach einem zweiten Kochen löst sich das Oxyd in Salpetersäure ohne allen Rückstand auf. Es setzt sich augenblicklich zu Boden und läfst sich noch leichter durch Abgiefsen waschen, wie das Chlorsilber, nur müssen die späteren Auswaschungen mit kaltem Wasser geschehen, weil das Pul-

ver, wenn es ziemlich rein ist, in heifsem Wasser, nicht aber in kaltem, theilweise aufsteigt und dann mit der Flüssigkeit abgegossen wird.

Das ausgewaschene Oxyd ist chemisch rein*); es hinterläfst, über der Lampe geglüht, reines Silber in einer zusammenhängenden Masse. Die ganze Operation kann in einer und derselben Schale, am besten von Platin, vorgenommen werden. Das Kochen mit Kalilauge kann auch in einer eisernen oder silbernen Schale geschehen, wodurch eine mögliche Verunreinigung mit Kieselerde aus dem Glas vermieden wird; man kann aber sowohl Glas als Porzellan dazn brauchen.

Das Oxyd eignet sich vortrefflich zur Bereitung von salpetersaurem Silberoxyd und für diesen Zweck, wie auch für die Gewinnung von metallischem Silber, ist es völlig gleichgültig, ob ein wenig Chlorsilber unzersetzt geblieben ist. Dieses wird von Salpetersäure nicht gelöst und wenn man das chloridhaltige Silber mit ein wenig Kali und Borax schmilzt, so bekommt man alles Silber als Metall. Wenn man also viel Chlorsilber reduciren will, so koche man das feuchte Pulver mit Kali, glühe das erhaltene Oxyd und schmelze es alsdann mit Kali und Borax. Schwache Kalilauge sowohl, wie kalte concentrirte, wirkt nicht oder kaum auf das Chlorsilber, daher hat man diese so schöne Zersetzung übersehen. Man vermeide, das *einmal getrocknete* Chlorsilber zu brauchen, weil dieses äufserst schwierig durch Kalilauge zersetzt wird.

Das Oxyd ist rein schwarz, sehr dicht und ganz von dem gewöhnlichen verschieden, was seine physikalischen Eigenschaften betrifft; es scheint aber in seinem chemischen Verhalten damit identisch zu seyn.

*) Es erfordert ein ziemlich anhaltendes Kochen mit Kalilauge, ehe das erhaltene Oxyd sich völlig in Salpetersäure löst. D. Red.

Ausgegeben am 10ten Juni 1843.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE

XLVI. Bandes drittes Heft.

Ueber das Atomgewicht des Calcium's;
von *J. Berzelius.*

Seitdem von Dumas von Neuem die Idee aufgestellt worden ist, dafs die Atomgewichte der Grundstoffe gerade Multipla von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffs, zu 12,5 — oder ¹⁄₈ von dem Atomgewicht des Sauerstoffs angenommen, seyen, sind verschiedene Versuche angestellt worden, um zu beweisen, dafs sich dieses so verhalte. Zu den Körpern, welche hierzu angewendet wurden, gehört auch das Calcium. Dumas*) hatte einen sehr klaren Kalkspath von Island erhalten, der nach seiner Analyse aus 99,97 kohlensaurer Kalkerde bestand, und worin das Fehlende Kieselsäure und Eisenoxyd war. Derselbe verlor beim Glühen 43,93 Procent Kohlensäure und liefs 56,07 Procent Kalkerde zurück, als Mittelzahlen von 3 nahe übereinstimmenden Versuchen. Hiernach berechnete Dumas das Atomgewicht des Calciums gerade zu 250 oder 20mal so grofs, wie das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs. Dieses Resultat ist nachher von Erdmann und Marchand**) mit künstlich bereitetem kohlensaurem Kalk bestätigt worden.

Die Bestimmung des Atomgewichts vom Calcium, welche wir vorher hatten, rührt von einem von mir über die Zusammen-

*) Journ. f. pract. Chem. von Erdmann und Marchand. XXVI, 460.
**) Daselbst, S. 472.

setzung des geglüheten Chlorcalciums gemachten Versuche her*). Dieser Versuch wurde schon vor 34 Jahren angestellt, und ich bemerkte damals bei seiner Beschreibung, »dafs die Analysen noch nicht die erforderliche Vollkommenheit erreicht hätten.« Ich hatte 3,01 Grm. geschmolzenen Chlorcalciums in Wasser aufgelöst, und durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd so viel Chlorsilber erhalten, dafs es geschmolzen 7,75 Grm. wog. Wird hiernach das Atomgewicht des Calciums berechnet, so erhält man 254,56. In Folge eines Schreibfehlers bei der Aufstellung der Berechnung für die Atomgewichtstabellen, wobei das Gewicht des Chlorsilbers zu 7,73 anstatt 7,75 angeführt wurde, ist das Atomgewicht des Calciums zu 256,02 angenommen worden, ein offenbarer Fehler, der jedoch nicht früher entdeckt wurde. Inzwischen ist es klar, dafs das Chlorcalcium mit keiner Sicherheit zur Bestimmung des Atomgewichts von Calcium angewandt werden kann; denn es verliert erst im Schmelzen die letzte Portion Wasser und dabei oxydirt sich ein wenig Calcium unter Entwikkelung von Salzsäure, wodurch eine kleine Menge basisches Chlorcalcium gebildet wird, dessen Auflösung alkalisch reagirt. Diese Umstände veranlafsten mich, einige neue Versuche anzustellen, mit besonderer Rücksicht auf die Atomgewichtsbestimmungen der beiden deutschen Chemiker, die noch positiver, als ihr Vorgänger Dumas, erklären, dafs das Calcium ein Atomgewicht habe, welches genau 20mal gröfser sey, wie das Aequivalent des Wasserstoffs, für welches letztere sie auch durch ihre Versuche Dumas Resultat bestätigen, dafs es nämlich = 12,50 und nicht, wie Dulong und ich gefunden hatten, = 12,48 sey.

Sie lösten krystallisirtes Chlorcalcium in Wasser auf, fällten die Lösung durch kohlensaures Ammoniak, wuschen den Niederschlag vollkommen aus und trockneten ihn in einer Temperatur zwischen + 160° und + 180°, bis derselbe, drei Mal nach ein-

*) Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogie. III, 267.

ander gewogen, einerlei Gewicht hatte. Dann wurde daraus die Kohlensäure durch Glühen ausgetrieben, unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaafsregeln, um das Gewicht der weggegangenen Kohlensäure, so wie das der zurückbleibenden Kalkerde genau bestimmen zu können. Bei vier Versuchen wurden 56,03, 55,98, 55,99 und 56,00 kaustischer Kalkerde von 100 Theilen kohlensaurer Kalkerde, und bei 2 Versuchen, wo die Kohlensäure auf nassem Wege ausgetrieben wurde, 43,98 und 44,00 Prozent Kohlensäure erhalten, was mit der vorher gefafsten Meinung wohl überein stimmt, nach welcher das Calcium genau 250 Atomgewicht haben soll, was zu beweisen die Versuche angestellt worden waren.

Aber bei Prüfung dieser Versuche, welche im Uebrigen nichts zu wünschen lassen scheinen, findet man sogleich, dafs sie nicht auf einen möglichen Gehalt an Talkerde in der von ihnen angewandten Kalkerde Bedacht genommen haben, in welchem Fall sie sonst sicher die Vorsichtsmaafsregeln angeführt haben würden, durch welche sie dieselbe abgeschieden hätten. Die Kalkerde kommt nämlich in allen ihren natürlichen Verbindungen mit gröfseren oder geringeren Einmengungen von Talkerde verunreinigt vor, gleichwie Kali durch Natron und Natron durch Kali. Sie werden weder durch Krystallisation ihrer Chlorverbindung, noch durch Schmelzen derselben im glühenden Flufs geschieden, wiewohl sich durch Schmelzen ein wenig Talkerde abscheidet. Wird aber die filtrirte Auflösung mit Kalkwasser vermischt, so trübt sie sich milchig durch die Talkerde, welche dann niedergeschlagen wird, und welche durch ihre Eigenschaft, beim Glühen mit salpetersaurem Kobaltoxyd roth zu werden, leicht zu erkennen ist.

Um eine Lösung von Chlorcalcium zu bekommen, die frei von Talkerde ist, mufs sie siedend mit ein wenig Kalkmilch digerirt werden, welche dann Kalkerdehydrat ausfällt und sich da-

mit vereinigt. Dann erhält man eine Lösung von Chlorcalcium, die stark alkalisch reagirt.

Aus einer solchen Lösung fällte ich den kohlensauren Kalk mit einer Lösung von Ammoniumoxyd-Sesquicarbonat, wodurch der Niederschlag unter starkem Brausen entstand und flockig wurde; aber nachher wurde er körnig und fiel, wie gewöhnlich, schwer zu Boden. Das Ammoniumoxydsalz wurde im Ueberschufs zugesetzt und der Niederschlag zuerst auf dem Filtrum ausgewaschen; aber da er sich, wie Stärke, dicht zusammenlegt, so hört das Durchgehende auf, salpetersaures Silber zu trüben, ohne dafs er völlig ausgewaschen ist. Defshalb wurde er in ein Glas gebracht, mit Wasser angerührt, und dies so oft wiederholt, bis das abgegossene Wasser nach 24 Stunden keine sichtbare Trübung mit salpetersaurem Silberoxyd mehr hervorbrachte. Dann wurde er wieder aufs Filtrum gebracht und 24 Stunden lang in einer Temperatur von ungefähr + 80° getrocknet. Darauf wurde er in einem Rohr von $^3/_4$ Zoll innerem Durchmesser im Oelbade eine Stunde lang zwischen + 180° und + 185° erhitzt. 7 Grammen verloren bei einem Versuche nichts. Bei einem anderen Versuche, wobei durch den leeren Raum im Rohr Luft gezogen worden war, und wo sich in dem ableitenden Rohr ein wenig weggestäubter kohlensaurer Kalk zeigte, war $^1/_2$ Milligramm verloren gegangen, deutlich von dem Luftstrome mechanisch fortgeführt.

Als ich den so behandelten kohlensauren Kalk in einen Platintiegel von bekanntem Gewicht einwog und darin unter erforderlichen Vorsichtsmaafsregeln kaustisch machte, erhielt ich immer einen gröfseren Verlust an Gewicht, als Erdmann und Marchand, und aufserdem keine solche Uebereinstimmung zwischen den verschiedenen Versuchen, wie erforderlich ist, im Fall diese Methode anwendbar gewesen wäre, wenn auch nur als approximativ zur Bestimmung des Atomgewichts der Kalkerde.

Der Tiegel, worin die Kalkerde geglüht wurde, behielt bei allem dem sein Gewicht vollkommen unverändert.

Ich nahm daher das Glühen des kohlensauren Kalks in einer kleinen Glasretorte vor, um zu erfahren, ob derselbe, ungeachtet des Trocknens in einer so hohen Temperatur, noch Wasser zurückgehalten haben könnte. Sobald die Retorte anfing im Boden zu glühen und sich Kohlensäuregas entwickelte, beschlug sich der Retortenhals mit Wasserdämpfen, die sich zuletzt zu Tropfen ansammelten. Dieses Wasser rührt natürlicherweise von dem kleinen Theil der Mutterlauge her, welchen die Krystallkörner während ihrer Bildung eingeschlossen hatten. War dies der Fall, so mufste auch eine kleine Portion von einer Chlorverbindung darin enthalten seyn. Ich löste daher den Rückstand in Salpetersäure auf und fand, dafs salpetersaures Silberoxyd einen geringen Chlorgehalt zu erkennen gab. Ob Erdmann und Marchand dieses Verhalten entgangen ist, kann ich nicht beurtheilen, aber mir glückte es nicht, auch nicht bei einer erneuerten Bereitung des kohlensauren Kalks auf dieselbe Weise.

Der kohlensaure Kalk wurde dann in reiner Salpetersäure aufgelöst, aus dieser Lösung mit dem Ammoniumoxyd-Sesquicarbonat gefällt, und der dabei erhaltene und auf dieselbe Weise behandelte kohlensaure Kalk gab noch gröfsere Glühverluste, weil die zurückgehaltene Salpetersäure im Glühen zerstört wurde und wegging. Da ich jedoch auf diese Weise eine reine Kalkerde erhalten konnte, so beschlofs ich, sie mit Schwefelsäure zu sättigen und aus der Quantität des geglüheten Gypses die Atomgewichte der Kalkerde und ihres Radikals zu berechnen.

Aber dieses Verfahren hat ebenfalls seine Schwierigkeiten, die ich jedoch so viel wie möglich zu überwinden suchte. Der Kalk wurde besonders für jede Probe in einem kleineren Platintiegel gebrannt und in einem Exsiccator erkalten gelassen. Der Kalk ist nach dem Brennen in einen Klumpen zusammen-

gebacken, der mit Leichtigkeit ganz herausfällt. Er wurde sogleich nach dem Oeffnen des Tiegels in einen gröfseren, der auf der Wage im Gleichgewicht stand, gebracht, derselbe sofort mit seinem Deckel bedeckt und der Kalk gewogen. Ein ähnlicher Klumpen, welcher 3 Grammen wog und 24 Stunden lang auf der Wage in dem bedeckten Tiegel liegen gelassen war, hatte nahe 2 Centigrammen an Gewicht zugenommen. Es konnte also während der wenigen Minuten, die zur Wägung erforderlich waren, keine bemerkenswerthe Gewichts-Vermehrung der Erde entstehen. Nachher wurde der Tiegel offen in einen Brunner'schen Exsiccator gestellt, welcher Kalkwasser anstatt Schwefelsäure enthielt, und an einem warmen Orte gelassen, wobei die Kalkerde allmälig Wassergas condensirte, und der Klumpen zu einem feinen Mehl von Hydrat zerfiel, welches sich ohne alle Erhitzung mit Wasser vermischen liefs. Wird dieses nicht beachtet, und läfst die mit Wasser angerührte Kalkerde beim Umrühren mit einem Glasstabe in Wasser kleine Klumpen erkennen, so werden diese nicht von der Säure gesättigt, einen wie grofsen Ueberschufs man auch von dieser anwendet, so dafs, wenn man den geglühten Gyps mit Wasser übergiefst, und damit umrührt, die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Zur Sättigung der Kalkerde wandte ich eine in Ueberschufs abgewogene Menge destillirter Schwefelsäure an, die mit ihrem doppelten Volum Wassers verdünnt und wieder abgekühlt war, ehe sie auf den Kalk, der mit so vielem Wasser angerührt war, als der Tiegel gestattete, gegossen wurde. Bei der Vereinigung der Säure mit Erde entwickelte sich eine sehr unbedeutende Wärme und natürlicherweise keine Spur von etwas Gasförmigen. Die angewandte Säure kann niemals absolut rein seyn. Die, welche ich anwandte, liefs bei der Verdunstung von 20 Grammen einen Rückstand, der geglüht 1 Milligramm wog, und welcher bei der Berechnung verhältnifsmäfsig von der angewandten Quantität der Säure abgezogen wurde. Die Verdunstung geschah an einem

beständig warmen Orte und erforderte 24 bis 36 Stunden. Darauf wurde der Ueberschufs an Schwefelsäure über einer Spirituslampe abgeraucht, anfangs in gelinder Hitze und nach Beendigung des Rauchens im Glühen. Bei dieser Gelegenheit verwandelt sich ein Theil des schwefelsauren Kalks in Bisulfat, eine Verbindung, die nicht im wasserhaltigen Zustande existirt, und welche sehr langsam zersetzt wird, unter Verbreitung desselben eignen Geruchs, wie der, wenn man einen Ueberschufs an Schwefelsäure aus schwefelsaurem Kali und Natron wegrauchen will. Wird der Gyps nach nicht hinreichendem Glühen mit Wasser behandelt, so röthet dieses nachher Lackmuspapier. Der Tiegel wurde in völligem Glühen erhalten, bis dieser Geruch nicht mehr bemerkt wurde, dann in einem Exsiccator erkalten gelassen, gewogen, aufs Neue geglüht und das Gewicht nicht eher aufgezeichnet, als bis sich dasselbe nicht mehr vermindert zeigte. Gewöhnlich wurde dieses dadurch controlirt, dafs der Tiegel in einen noch gröfseren eingesetzt und zwischen Kohlen geglüht wurde, wobei jedoch das Gewicht unverändert blieb. Bei einem Versuche wurde die Hitze in Folge eines auf den Ofen gesetzten Doms stärker, wie gewöhnlich, so dafs die Probe mehrere Centigramme an Gewicht verloren hatte. Als dann der Gyps mit Wasser befeuchtet wurde, entwickelte sich auf Zusatz von etwas Schwefelsäure der Geruch nach Schwefelwasserstoff der während der Verdunstung lange fortdauerte. Nach dem Glühen in gewöhnlicher Hitze bekam die Masse ihr richtiges Gewicht wieder. Dies beweist, dafs der Gyps in einer zu hohen Temperatur durch das eindringende Kohlenoxydgas zu Schwefelcalcium reducirt wird.

Ich habe 5 Versuche angestellt, deren Resultate ich hier mittheile. Sie stimmen unter sich nicht so überein, wie ich gehofft hatte; aber sie möchten doch als einigermaafsen gute Annäherungen zu dem richtigen Atomgewichte des Calciums zu betrachten seyn.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Schwefelsaurer Kalk . . .	4,37200	6,0750	9,4520	7,3695	8,3910
Kaustischer Kalk	1,80425	2,5040	3,9000	3,0425	3,4590
Vermehrung des Gewichts .	2,56775	3,5710	5,5520	4,3270	4,9320
Rückstand der Schwefelsäure	0,00040	0,0005	0,0006	0,0005	0,0006
Schwefelsäure	2,56735	3,5705	5,5514	4,3265	4,9314
Atomgewicht der Kalkerde.	352,203	351,47	352,08	352,43	351,529.

Die Mittelzahl dieser 5 Versuche ist = 351,9424, was wohl zu 351,9 genommen werden kann. Das Calcium hat dann 251,9 Atomgewicht. Ohne Voraussetzung unwahrscheinlich grofser Beobachtungsfehler kann es also nicht zu 250 angenommen werden.

Als ich kaustische Kalkerde aus dem kohlensauren Kalke, der aus Chlorcalcium bereitet werden war, anwandte, erhielt ich das Atomgewicht der Kalkerde bei einem Versuche = 353,69 und bei einem anderen 353,56, weil die Salzsäure, welche dabei durch die Schwefelsäure ausgetrieben wird, mit dem Gewicht des Chlors das Gewicht der zu dem Versuche angewandten Kalkerde vermindert, aber durch Schwefelsäure ersetzt wird.

Dafs die letzten Zahlen bei diesen Versuchen variirend ausgefallen sind, zeigt, dafs die angewendete *Methode nicht die* schärfste ist. Aber es ist mir nicht geglückt, eine andere zu finden, welche als zweckmäfsiger angesehen werden könnte.

Werden die Gewichte und die abgewogenen Quantitäten auf den luftleeren Raum reducirt, so wird das Atomgewicht ein wenig schwerer. Aber ist die Mittelzahl nicht die, welche sich der richtigen am meisten nähert, was leicht möglich ist, so kann eine solche Correktion dasselbe eben so leicht davon entfernen, als der richtigen Zahl näher bringen. So lange Beobachtungsfehler gröfser sind, als eine solche Correction, heifst ihre Anwendung Mücken abseihen und Kameele verschlucken.

Ist das Atomgewicht des Calciums = 251,942, so besteht die Kalkerde aus:

Calcium 71,6
Sauerstoff . . . . , ... 28,4,

was um 0,327 den Sauerstoffgehalt übersteigt, der bisher angenommen war.

Ich habe im Vorhergehenden die Existenz eines bis jetzt unbekannten Kalksalzes angeführt, nämlich der zweifach schwefelsauren Kalkerde. Dieses Salz kann für sich dargestellt werden. Wird geglüheter Gyps in einer Flasche mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, die Flasche verschlossen und einige Tage lange an einen warmen Ort gestellt, so zerfällt der Gyps zu einer Masse von kleinen körnigen Krystallen, und wenn die Säure von Zeit zu Zeit erkaltet, so schiefsen einige von diesen Krystallen auf der Innenseite der Flasche daraus an. Die von diesen Krystallen abgegossene und in einem offenen Gefäfse hingestellte Schwefelsäure setzt aufs Neue und in dem Maafse, wie sie Feuchtigkeit anzieht, Krystalle ab.

Die körnige Masse wurde auf einen reinen Ziegelstein gelegt unter einem Exsiccator, und als nach einigen Tagen die Säure davon eingesogen war, wurde eine Portion von dem Salze abgewogen und in einem Platintiegel erhitzt, bis davon nur noch neutraler schwefelsaurer Kalk übrig war. 0,695 Gr. des sauren Salzes liefsen 0,4065 Gr. neutralen schwefelsauren Kalk zurück. Der Verlust betrug also 0,2925. Aber 0,4065 Gr. CaO, SO_3, enthalten 0,23646 Gr. Schwefelsäure, und diese Quantität bedarf, um H_2O, SO_3 zu werden, 0,05307 Wasser, zusammen 0,2895, oder genau dasselbe, was das Salz bei Glühen verlor. Dieses Salz besteht also in 100 Theilen aus:

	gefunden.		Atome.		berechnet.
Kalkerde	23,89	—	1	—	23,992
Schwefelsäure	68,05	—	2	—	68,336
Wasser	8,06	—	1	—	7,672,

$CaO, SO_3 + H_2O, SO_3$. Ob das Salz, welches sich aus der zerfliefsenden Säure absetzt, eben so zusammengesetzt ist, konnt

ich nicht erforschen, weil es sich so fest an das Glas angesetzt hatte, dafs es sich erst ablösen liefs, als Wasser hinzukam.

Das saure Salz zeigt sich unter dem Mikroscope aus kurzen, durchscheinenden, farblosen Prismen bestehend. Man betrachtet es am besten in einem Tropfen Schwefelsäure, weil es sich in trockner Form sehr schnell mit zerflossener Schwefelsäure umgiebt. Läfst man es auf einem Ziegelstein in offener Luft liegen, so bleibt in kurzer Zeit nur neutrale schwefelsaure Kalkerde übrig in Gestalt kleiner poröser Körner, nachdem sich die Säure mit dem Wasser aus der Luft vereinigt hat und dann von dem Ziegelstein absorbirt worden ist. Durch Wasser wird es augenblicklich zersetzt in ein formloses Gypspulver und in verdünnte Schwefelsäure.

Geglüheter schwefelsaurer Baryt giebt ein ganz ähnliches saures Salz, dessen Krystallkörner jedoch bedeutend kleiner sind, aber sie zeigen sich unter dem Mikroscope ebenfalls als Prismen. Es besteht aus $BaO, SO_3 + H_2O, SO_3$, und wird durch Wasser augenblicklich zersetzt.

Bringt man die davon abgegossene Säure in *eine offene* Flasche, worin sie langsam Feuchtigkeit anziehen kann, so schiefsen daraus seidenglänzende Nadeln an, welche den Gypsnadeln ziemlich ähnlich sind. Diese Nadeln bestehen nach einer damit angestellten Analyse, deren Einzelheiten anzuführen überflüssig seyn dürften, aus $BaO, SO_3, H_2O, SO_3, + 2\,H_2O$. Auch dieses Salz wird durch Wasser sogleich zersetzt.

Ueber die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel;

von *Demselben.*

(Schlufs von Seite 154 dieses Bandes)

Sulfosubphosphite. Das unterphosphorige Sulfid besitzt die Eigenschaft, sich mit Schwefelbasen auf trockenem Wege zu vereinigen, aber, wie wir aus dem Mangan- und dem Zinksalze ersehen haben, ist es die rothe Modification, welche darin enthalten ist. Ich wählte daher zu meinen Versuchen Kupfer- und Silberverbindungen, welche im Allgemeinen die Sulfide fester halten, als verschiedene andere Schwefelverbindungen der elektropositiveren Metalle.

Die Kupfersalze. Es wurde eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag mit ausgekochtem Wasser wohl ausgewaschen, ausgeprefst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Dieses Schwefelkupfer, CuS, wurde auf dieselbe Weise behandelt, wie das Schwefelzink. Die Vereinigung geschah mit Heftigkeit und Abdestillation von viel unterphosphorigem Sulfid, so gut wie augenblicklich. Der Rest wurde in sehr gelinder Hitze davon abdestillirt, bis jede Spur von unterphosphorigem Sulfid aus der ersten Kugel verschwunden war. Die dann herausgenommene Verbindung war schwarzbraun und gab beim Zerreiben ein etwas helleres Pulver, liefs aber dabei hier und da einige härtere und zähere Körner erkennen, die dem Pistill schwieriger nachgaben. Sie waren Schwefelkupfer, welches sich nicht mit unterphosphorigem Sulfid vereinigt hatte. Bei einem neuen Versuche fand dasselbe statt und es zeigte sich sehr schwierig, wegen der raschen Vereinigung das Ganze vollkommen gesättigt zu erhalten. Wird die Verbindung auf einem Platinblech erhitzt, so entzündet sie sich und verbrennt mit Phosphorflamme und Zurücklassung

eines hell leberbraunen Pulvers. Bei der trockenen Destillation liefert sie unterphosphoriges Sulfid in flüssiger Form, während dasselbe braune Pulver zurückbleibt, welches schwaches Glühen verträgt, ohne sich zu verändern. Das Kupfersulfosubphosphit wurde mit Salzsäure gekocht, um zu erkennen, ob es eine Portion von phosphorsaurem Kupfersalze enthalte. Es gab eine dunkle gelbliche Lösung, die abgegossen und mit Wasser vermischt, einen flockigen dunkelbraunen Niederschlag bildete, der mehrere Tage lang in der Flüssigkeit gelassen, dieselbe nicht grünlich färbte, und welcher, auf einem Filtrum gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, mit Phosphorflamme verbrannte, unter Zurücklassung eines hell leberbraunen Pulvers. Er zeigte also, dafs diese Verbindung bis zu einem geringen Grade in concentrirter Salzsäure löslich ist. Von einer etwas verdünnten Säure wird sie nicht angegriffen, und die mit Wasser ausgefällte Lösung enthält kein Kupfer mehr. Die Verbindung wurde durch Auflösen in Königswasser, Uebersättigen der Lösung mit kohlensaurem Natron, Eintrocknen der Masse und Glühen analysirt. Das Salz wurde aus dem Oxyd ausgelaugt, die Lösung mit Salzsäure übersättigt, und Schwefelsäure und Phosphorsäure daraus auf die im Vorhergehenden angeführte Weise ausgefällt. Das Kupferoxyd, welches gewöhnlich nicht vollständig aus dem Platintiegel abgemacht werden kann, wurde wieder in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand geglüht und gewogen. Dann wurde es in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit kaustischem Ammoniak übersättigt, und mit ein wenig Chlorcalcium vermischt, wodurch sich selbst nach 24 Stunden kein phosphorsaurer Kalk abgeschieden hatte. Auf diese Weise wurden erhalten:

Kupfer	37,57
Schwefel	30,16
Phosphor	30,60
	98,33.

Der Ueberschufs an Schwefelkupfer, welcher sich schon beim Zerreiben der Verbindung zu erkennen gab, weist aus, dafs wenn die unbestimmte Quantität davon abgezogen wird, die Verbindung zusammengesetzt betrachtet werden mufs aus:

1 Atom	Kupfer	33,23
2 Atome	Schwefel	33,80
2 Atome	Phosphor	32,97,

$= CuS, P_2S$; sie ist also zusammengesetzt aus 1 Atom Schwefelkupfer im Maximum und 1 Atom unterphosphorigem Sulfid. Wäre dagegen die Verbindung zusammengesetzt aus 2 Atomen Schwefelkupfer gegen 1 Atom unterphosphoriges Sulfid, so würde sie, abgesehen von dem sichtbaren Ueberschufs an Schwefelkupfer, 44 Procent Kupfer enthalten. Der Versuch legt also dar, dafs das unterphosphorige Sulfid durch 1 Atom Schwefelbasis gesättigt wird.

Künstlich bereitetes Schwefelkupfer im Minimum des Schwefelgehalts läfst sich nicht zu Pulver zerreiben, weil es weich und zähe ist. So fein zerstofsen, als es erhalten werden konnte, versuchte ich jedoch, dasselbe mit unterphosphorigem Sulfid zu vereinigen, aber dieses destillirte davon ab. Dagegen wird Cu_2S, P_2S erhalten, wenn man die vorhergehende Verbindung der trokkenen Destillation unterwirft. Zuerst geht dann flüssiges unterphosphoriges Sulfid über und nachher, wenn die Masse anfängt zu glühen, ein etwas schwefelreicherer Schwefelphosphor, während in der Retortenkugel die Verbindung in Gestalt einer leberbraunen Masse zurückbleibt, die sich nicht durch gelindes Glühen verändert. Sie ist pulverförmig und bekommt beim Reiben eine hellere Farbe. Beim Glühen in offener Luft bildet sie keine Phosphorflamme mehr, sondern sie wird nur geröstet mit schwacher Phosphorescenz zu einer schwarzen oxydirten Masse, unter Entwickelung von schwefliger Säure. Sie ist dieselbe Verbindung, welche erhalten wird, wenn unterphosphoriges Sulfid auf

nassem Wege auf eine Lösung von Kupferchlorür in kaustischem Ammoniak beim Ausschlufs der Luft einwirkt.

Silber-Sulfosubphosphit. Bereits dargestelltes Schwefelsilber läfst sich, gleichwie das Cu_2 S, nur höchst unbedeutend mit dem unterphosphorigen Sulfid vereinigen. Dasselbe destillirt davon ab und läfst eine schwarze wenig phosphorhaltige Masse zurück. Behandelt man diese mit Salpetersäure in der Wärme, so löst sie sich allmählig zu schwefelsaurem Silberoxyd auf, mit Zurücklassung eines dunkelbraunen Körpers, auf den die Säure beim Kochen schwierig einwirkt. Abfiltrirt, gewaschen und getrocknet war er dunkelbraun, und zeigte sich vor dem Löthrohre aus Silber, Phosphor und Schwefel bestehend.

Dann versuchte ich, metallisches Silber anzuwenden. Frisch gefälltes und ausgewaschenes Chlorsilber wurde in einen Platintiegel gebracht, Wasser und einige Tropfen Salzsäure darauf gegossen, und ein Stück Zink hineingelegt. Nach wenig Stunden war das Silber reducirt. Dann wurde das Stück Zink wieder herausgezogen, das Zink aus dem Silber in der Kälte durch neue Salzsäure ausgezogen, das reducirte Metall mit kaltem Wasser ausgewaschen, und in der Luft ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Ich führe diese Bereitungsmethode aus dem Grunde an, weil das auf diese Weise dargestellte Silber, wenn man es einer Temperatur von 50 bis 60 Graden aussetzt, oder wenn man es mit siedendem Wasser übergiefst, zusammenfällt, seine grauliche Farbe in eine silberweifse verwandelt, und sich in diesem dichteren Zustande nicht so vollkommen in die gewünschte Verbindung verwandeln läfst, dafs sich nicht beim Reiben derselben in einem Mörser Silberflitter zeigen, die der Vereinigung entgangen waren. Auf das so bereitete Silber wurde in einem von den vorhin beschriebenen Kugelapparaten unterphosphoriges Sulfid gegossen, so dafs es damit durchdrungen und bedeckt war. Nachdem dann die Luft daraus durch Wasserstoffgas ausgetrieben worden war, wurde die Kugel ganz gelinde erhitzt, wodurch

die Vereinigung mit einer gewissen Heftigkeit erfolgte, bei welcher ein an Phosphor reicherer Schwefelphosphor abdestillirte. Der Rest des unterphosphorigen Sulfids wurde dann durch gelinde Hitze in einem Strom von Wasserstoffgas davon abdestillirt. Das Destillat zeigte seinen Ueberschufs an Phosphor dadurch, dafs es viel Phosphorsupersulfuret auflöste, welches nach Beendigung der Destillation zugesetzt wurde.

Die erhaltene Silberverbindung sah schwarz aus, aber sie wurde durch Zerreiben zu Pulver, wobei sich keine Silberflitter zu erkennen gaben, dunkelbraun in's Violette. Es ergab sich, dafs sie dieselbe Verbindung war, welche die Salpetersäure bei dem vorhergehenden Versuche ungelöst zurückgelassen hatte, wiewohl diese letztere eine, ein wenig hellere Farbe besafs. Bei der trockenen Destillation im anfangenden Glühen kam sie in teigigen Flufs, blähete sich dann stark auf und stieg einen Theil in dem Retortenhalse hinauf. Es condensirte sich unterphosphoriges Sulfid und zurück blieb Schwefelsilber.

Sie wurde analysirt durch Vermischung mit chlorsaurem Kali und zur Verhinderung einer Detonation, mit einer hinreichenden Menge kohlensauren Natrons, und durch Erhitzen der Masse in einem Porzellantiegel bis zum Abbrennen. Diese Operationsmethode mufste angewandt werden, weil Salpetersäure die Verbindung äufserst schwierig angreift, und Königswasser nicht anwendbar ist. Die Masse liefs beim Auslaugen metallisches Silber zurück, und die Lösung wurde auf die vorhin angegebene Methode behandelt. Die Analyse gab:

	gefunden.		Atome.		berechnet.
Silber . . .	63,76	—	1	—	62,97
Schwefel . .	18,25	—	2	—	18,75
Phosphor . .	18,00	—	2	—	18,28,

was unwidersprechlich darlegt, dafs die Verbindung $Ag\,S, P_2\,S$ ist, und dafs 1 Atom Schwefelbasis durch 1 Atom unterphosphoriges Sulfid gesättigt wird.

Quecksilber-Sulfosubphosphit. Wird fein geriebener Zinnober mit unterphosphorigem Sulfid erhitzt, unter Beachtung derselben Vorsichtsregeln, so vereinigen sie sich. Aber die Temperaturerhöhung, welche dabei stattfindet, ist nicht sehr bedeutend, und es destillirt dabei nur sehr wenig unterphosphoriges Sulfid davon ab. Nach der völligen Abdestillation des unterphosphorigen Sulfids in einem Strom von Wasserstoffgas bleibt eine zusammengesinterte schmutzig rothe Masse zurück, die beim Zerreiben zu Pulver brandgelb wird. War bei der Bereitung derselben die Hitze nicht mit vieler Vorsicht regulirt worden, so sieht man in dem Theil der Masse, welcher unten gelegen hatte, hier und da kleine Quecksilberkugeln. Bei gelinder trockener Destillation liefert sie Quecksilber, und es bleibt ein fast weifser Rückstand zurück. In der Luft wird sie dunkel und allmählig fast schwarz; das Pulver davon wird schwarzgrün.

Eisen-Sulfosubphosphit. Behandelt man fein geriebenes künstliches Schwefeleisen, $Fe S_2 + 6 Fe S$, auf die angeführte Weise mit unterphosphorigem Sulfid, so vereinigen sie sich mit Heftigkeit, und das vorher dunkelgelbe, etwas glänzende Pulver wird kohlschwarz und bleibt pulverförmig. Es ist $= Fe S, P_2 S$, verunreinigt durch ein wenig $2 Fe S, P_2 S_3$, hervorgebracht aus dem in der Schwefelverbindung enthaltenen $Fe S_2$.

Diese Versuche beweisen hinreichend, dafs sich das unterphosphorige Sulfid mit Schwefelbasen vereinigt, und dafs die neutralen Verbindungen desselben aus 1 Atom Schwefelbasis und 1 Atom unterphosphorigem Sulfid bestehen. Wir haben gesehen, dafs der Phosphor in diesen niedrigeren Schwefelungsstufen, wie man auch a Priori zu erwarten Grund hatte, seinen entsprechenden Verbindungsgraden mit Sauerstoff folgt; das Sulfuretum entspricht dem Oxyd und das unterphosphorige Sulfid der unterphosphorigen Säure. Die Existenz dieser letzteren ist jedoch in Frage gestellt worden, nachdem sie bereits schon lange anerkannt gewesen ist. Es ist, wenigstens in gewissen chemischen

Schulen, fast zur Gewohnheit geworden, dafs man beim Vorkommen von Phänomenen, deren Grund man nicht richtig einsieht, mit Umstürzung wohlbegründeter Ansichten eine Erklärung erdichtet. Die Leichtigkeit, mit welcher Theorien zu machen sind, ist für diejenigen verführend, welche nicht merken, wie schwierig es ist, sie richtig zu machen.

Kürzlich hat A. Wurtz*) eine Untersuchung über die Zusammensetzung der unterphosphorigsauren Salze angestellt und dabei gefunden, dafs sie alle eine gewisse Anzahl von Wasseratomen enthalten, und dafs, wenn sie mehr, als 2 Wasseratome enthalten, dieselben in der Wärme ausgetrieben werden können, mit Zurücklassung der beiden Atome, welche das Salz nicht eher abgiebt, als in erhöhter Temperatur, in welcher sich Phosphorwasserstoffgas bildet und die Base als phosphorsaures Salz übrig bleibt. Wurtz hat daraus den Schlufs gezogen, dafs die ältere Ansicht von einem Oxydationsgrade des Phosphors, welcher aus P_2O besteht, nicht mehr gelten könne, und dafs das, was wir unterphosphorige Säure nennen, ein zusammengesetztes Radikal enthalte, welches aus $P_2 H_4$ besteht, verbunden mit 3 Atomen Sauerstoff, mit welcher Annahme er glaubt alle Phänomene erklären zu können. Er hat dabei vergessen, dafs die Verbindung $P_2 + O$ innerhalb der natürlichen Oxydationsreihe des Phosphors liegt und existiren mufs; dafs das Vereinigungsstreben des Phosphors zum Sauerstoff in dem Verhältnisse von $P_2 + 5\ O$ so grofs ist, dafs sich die niedrigeren Oxydationsstufen desselben, auch das Oxyd, bei einer gewissen und doch nicht sehr hohen Temperatur, in Phosphor und in Phosphorsäure zersetzen; dafs das Vereinigungsstreben des Phosphors zu Sauerstoff so kräftig ist, dafs wenn in dieser Temperatur Wasser vorhanden ist, dasselbe zersetzt werden mufs und Phosphorsäure und Phosphor-

---

*) Diese Annal. Bd. XLIII. S. 318.

wasserstoff entstehen müssen; alles Umstände, die wohl bekannt sind und nicht vergessen werden dürfen.

Es bleibt also übrig, einen Grund zu finden, warum dieses Wasser vorhanden ist, und auch dieser liegt nicht so weit entfernt. Wir haben kennen gelernt, dafs die phosphorsauren Salze, welche aus 2 R O + P_2 O_5 bestehen, welche Anzahl von Wasseratomen sie auch aufnehmen mögen, dieselben in einer sehr wenig erhöhten Temperatur wieder abgeben, bis auf 1 Atom, welches daraus erst in einer höheren Temperatur weggeht. Es ist dabei ausgemittelt worden, ob es vor dem Uebergange der Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure weggeht, oder ob es gleichzeitig geschieht. Dieses Verhalten, unrichtig verstanden, hat das Gedankenspiel mit drei und mehrbasischen Säuren veranlafst. Die unterphosphorige Säure wird, gleichwie das unterphosphorige Sulfid, durch 1 Atom Basis gesättigt, und hält in ihren Salzen, die bis jetzt nur auf nassem Wege gebildet worden sind, die beiden Wasseratome mit derselben Kraft zurück, womit die phosphorsauren Salze das eine Wasseratom festhalten, so dafs in beiden Fällen 1 Aequivalent Phosphor 3 Atome Oxyd entsprechen, entweder 2 Atome Basis und 1 Atom Wasser, oder 1 Atom Basis und 2 Atome Wasser. Diefs ist ein Factum, dessen Ursache wir natürlicher Weise nicht mit Sicherheit erkennen können; aber wenn wir darüber nachdenken, so zeigt es sich, dafs der Phosphor, gleichwie der Stickstoff, eine grofse Neigung hat, sich mit 3 Aequivalenten von elektropositiveren Körpern, z. B. von Wasserstoff und Metallen, zu vereinigen, und es ist möglich, dafs diese überwiegende Neigung sich in der Anzahl von Wasseratomen ausdrückt, welche von den neutralen Salzen seiner verschiedenen Säuren mit gröfserer Kraft zurückgehalten werden. Im Uebrigen glaube ich, dafs die Existenz des unterphosphorigen Sulfids vollkommen das Daseyn der unterphosphorigen Säure bestätigt, und dafs deren übereinstimmende Sättigungscapacität ein fernerer Beweis dafür ist.

Phosphoriges Sulfid. Bekanntlich hat Serullas schon vor langer Zeit diese Verbindung auf die Weise dargestellt, dafs er Phosphorsuperchloruret durch einen Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas zersetzte, wobei Chlorwasserstoffsäure gasförmig weggeht und das phosphorige Sulfid in Gestalt einer blafsgelben, nicht krystallisirten Masse zurückbleibt.

Dasselbe kann auch hervorgebracht werden, wenn man das rothe unterphosphorige Sulfid genau mit 2 Atomgewichten Schwefel vermischt und damit in einer kleinen Retorte mit lose zugekorktem Halse im Sandbade erhitzt. Im Vereinigungsaugenblicke entsteht eine höhere Temperatur, durch welche ein Theil der Masse mit Heftigkeit sublimirt wird. Wenn dieses stattgefunden hat, wird der Kork eingedrückt, die Flamme der Lampe erhöht, um stärkere Hitze zu geben. Es sublimirt sich sehr langsam, und es ist nöthig, dafs das Sandbad am Boden zum Glühen kommt, und dafs diese Hitze sehr lange fortdauert, wenn das Ganze sublimirt werden soll. Es bildet blafs citronengelbe Tropfen, die sich sehr lange nach dem völligen Erkalten weich erhalten, wie Sγ. Ist nicht Alles sublimirt worden, so hat auch der nicht sublimirte eine weiche Beschaffenheit.

Man kann dasselbe auch dadurch erhalten, dafs man ein Sulfosubphosphit genau mit der richtigen Quantität Schwefel vermischt, welche zur Bildung des phosphorigen Sulfids erforderlich ist, und das Gemenge entweder in einer kleinen Retorte oder noch besser in dem vorhin beschriebenen Kugelapparate in einem langsamen Strom von Wasserstoffgas gelinde erhitzt. Da das Sulfosubphosphit nur halb so viel Basis enthält, als der Phosphor nach der Verwandlung in phosphoriges Sulfid sättigen kann, so sublimirt sich die Hälfte von dem neu gebildeten Sulfid, während ein Sulfophosphit zurückbleibt. Vom Mangan-Sulfosubphosphit sublimirt sich der ganze Gehalt an phosphorigem Sulfid, und zuletzt bleibt nur Schwefelmangan zurück, welches bei der Auf-

lösung in Salzsäure nur eine Spur von Schwefel ungelöst zurückläfst.

Das auf diese Weise erhaltene phosphorige Sulfid ist gelblich und durchsichtig, so lange es noch weich ist, wird aber hernach undurchsichtig und gelblich weifs. Es ist geruch- und geschmacklos, und raucht nicht in der Luft. Es schmilzt leicht und entzündet sich dann, brennt mit einer Phosphorflamme und dickem Rauch. In feuchter Luft wird es allmählig feucht und weich, röthet dann Lackmuspapier sehr stark, und auf die Zunge gelegt schmeckt es anfänglich hepatisch und hintennach bitter, was lange anhält, und diefs findet sowohl bei dem sublimirten, als auch bei dem nicht sublimirten Sulfid statt. Es löst sich sehr leicht und mit gelber Farbe in kaustischem Alkali auf, selbst in Ammoniak, wenn dieses nicht sehr verdünnt ist, so wie auch in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Alkali, ohne äussere Wärme. Bei dieser letzteren Lösung wirkt die Hälfte des Alkali's auf das phosphorige Sulfid ein, während sich die andere Hälfte in Bicarbonat verwandelt. Aus diesen Auflösungen wird das phosphorige Sulfid durch Säuren niedergeschlagen, wobei es aus einer sehr verdünnten Lösung so blafsgelb abgeschieden wird, dafs es fast weifs aussieht. Es ist so leicht und *flockig, dafs* es erst nach 24 Stunden zu Boden sinkt. Es hat dann eine gelbe Farbe angenommen und wird beim Waschen und Trocknen citronengelb.

Das Erhitzungsphänomen, welches bei der Vereinigung des unterphosphorigen Sulfids mit Schwefel stattfindet, scheint eine wesentliche Bedingung zu seyn, wenn das phosphorige Sulfid entstehen soll; denn wenn die rothe Modification des unterphosphorigen Sulfids in Pulverform mit der Quantität von Schwefel wohl vermischt wird, die zur Verwandlung desselben in phosphoriges Sulfid nöthig ist, und man dann das Gemenge mit kaustischem Ammoniak oder mit kaustischem Kali behandelt, so entsteht kein Sulfophosphit, sondern nur dieselbe Lösung, welche

von dem rothen unterphosphorigen Sulfid ohne Schwefel erhalten wird. Wird flüssiges unterphosphoriges Sulfid, welches sich häufig trübe erhalten will, einige Augenblicke mit kaustischem Ammoniak geschüttelt, so wird es klar und das Ammoniak färbt sich gelb. Wird es dann sogleich wieder abgegossen und mit Salzsäure übersättigt, so fällt phosphoriges Sulfid nieder. Wird es aber mit dem unterphosphorigen Sulfid in Berührung gelassen, so verliert die Lösung ihre Farbe und das unterphosphorige Sulfid wird trüber, als es vorher war. — Uebergiefst man es mit einem Gemenge von Alkohol und Ammoniak, so wird es noch trüber und nach 24 Stunden ist es fast milchweifs geworden, während sich ein weifses Salz in feinen Krystallschuppen daraus abgesetzt hat. Dieses Salz ist ein Ammoniaksalz von einer der Säuren des Phosphors. Die Ammoniakflüssigkeit giebt nun keinen Niederschlag mehr, wenn sie mit Salzsäure übersättigt wird. Concentrirtes kaustisches Ammoniak färbt sich nicht mit dem fast weifsen Phosphorliquidum. Hier ist also eine andere Modification eingetreten, welche ich jedoch nicht genauer untersucht habe. Ist wohl der Phosphor darin in den weifsen undurchsichtigen allotropischen Zustand übergegangen? Ich habe keine Methode ausdenken können, um mir auf diese Frage eine Antwort zu verschaffen.

Das mit dem Supersulfuretum zusammengeschmolzene unterphosphorige Sulfid erleidet, wenn man es in der Kälte mit kaustischem Kali oder mit kaustischem Ammoniak behandelt, wenig Einwirkung, und es verliert bei + 50° unaufhörlich Schwefel, ohne dafs phosphoriges Sulfid oder Phosphorsulfid gebildet wird, wie ich im Vorhergehenden gezeigt habe. Dies bestätigt noch weiter, dafs Phosphor und Schwefel das phosphorige Sulfid und das Phosphorsulfid nur in einer Temperatur hervorbringen, bei welcher durch die Vereinigung derselben eine Wärme-Entwikkelung stattfindet.

Sulfophosphite. Ich habe bei der Bereitung des phospho-

rigen Sulfids die Methode angeführt, nach welcher diese erhalten werden, nämlich wenn Sulfo-subphosphite nach dem Zusammenreiben mit der Portion Schwefel, welche zur Verwandlung des in dem Salze enthaltenen unterphosphorigen Sulfids in phosphoriges Sulfid erforderlich ist, erhitzt werden. Die Bereitungsmethode selbst dient da anstatt der Analyse. Aber ich habe von Anfang an das reine und andere von diesen Salzen auf einem anderen Wege erhalten, ohne dafs mir die Natur des erhaltenen Produkts schon bekannt seyn konnte, und werde daher deren Analysen anführen.

Kupfer-Sulfophosphit mit dem geringsten Schwefelgehalt. Ich fällte eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak mit einer Lösung von Natronhepar. Es entstand ein brauner Niederschlag, der das Bisulfuret des Kupfers $= Cu\,S_2$ ist. Derselbe wurde gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet. Dann wurde er auf die im Vorhergehenden beschriebene Weise mit unterphosphorigem Sulfid behandelt, mit welchem er sich unter sehr starker Wärme-Entwickelung vereinigte. Der Ueberschufs an unterphosphorigem Sulfid wurde in einem Strom von Wasserstoffgas bei der möglichst geringsten Hitze abdestillirt. Die erhaltene Verbindung war dunkelgelb und wurde nach der oben angegebenen Methode analysirt. Sie gab:

	gefunden.		Atome.		berechnet.
Kupfer	51,537	—	4	—	53,098
Schwefel	35,174	—	5	—	33,742
Phosphor	13,090	—	2	—	13,162
	99,801.				

Dieses Atomgewicht entspricht der Formel $2\,Cu_2\,S,\ P_2\,S_3$. Der Ueberschufs an Schwefel und ein entsprechend geringerer Gehalt an Kupfer rühren von einer geringen Einmengung von Kupfersulfophosphat her.

Diese Verbindung besitzt folgende Eigenschaften: Sie hat

eine dunkelgelbe Farbe, ist pulverförmig, läfst sich in offener Luft entzünden, brennt mit schwacher Phosphorflamme und Rauch, und läfst eine Masse zurück, welche glüht und nach schwefliger Säure riecht. Bei der trocknen Destillation, erhitzt bis zum anfangenden Glühen, liefert sie Schwefel und läfst ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches dunkler ist wie das, was bei der trocknen Destillation von Kupfersulfosubphosphit mit dem gröfsten Schwefelgehalt zurückbleibt. Dieser Rückstand ist ein Sulfosubphosphit, aber natürlicher Weise ein basisches Salz = $2\,Cu_2S, P_2S$.

Silbersulfophosphit. Ehe ich noch die Gefahr kennen gelernt hatte, welche bei der Vereinigung des Schwefels mit Phosphor in höherer Temperatur stattfindet, wurde folgender Versuch angestellt, den ich, ungeachtet er glücklich ablief, doch nicht wiederholen möchte. Ich wog fein vertheiltes Silber in den gewöhnlichen Apparat ein, brachte Phosphor hinzu und erhitzte es damit in Wasserstoffgas, in der Vermuthung, dafs zuerst vielleicht Phosphorsilber gebildet werden könnte. Da aber dies nicht geschah, so liefs ich den Apparat erkalten, fügte dann 4 Atomgewichte Schwefel hinzu und erhitzte aufs Neue in dem Strom von Wasserstoffgas. Die Vereinigung geschah mit äussersler Heftigkeit, so dafs der gröfste Theil des Phosphors in die zweite Kugel getrieben wurde. Darauf wurde der Rest des Phosphors in dem Wasserstoffgasstrom bei einer sehr gelinden Hitze abdestillirt, und als der obere Theil der Kugel frei von sichtbaren Tropfen war, wurde sie in dem Wasserstoffgase erkalten gelassen.

Die erhaltene Masse war zu einem grauen Klumpen zusammengebacken, der nach dem Zerschlagen der Kugel herausgenommen wurde. Er liefs sich sehr leicht zu einem Pulver zerreiben, welches hellgelb war. In dem Pulver zeigte sich hier und da ein Silberflitter. Es wurde durch Verbrennung mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron analysirt und gab:

	gefunden.		Atome.		berechnet.
Silber	66,300	—	2	—	65,911
Schwefel	25,476	—	5	—	24,524
Phosphor	8,238	—	2	—	9,565,
	100,014				

$= 2\ Ag_2 S, P_2 S_3$, mit derselben Abweichung in dem Schwefelgehalte, wie bei dem vorhergehenden, abhängig von der Bildung einer kleinen Menge von Sulfophosphat.

Diese beiden Versuche weisen, im Zusammenhang mit der Synthesis der Sulfophosphite mit 2 Atomgewichten Schwefel zu 1 Atomgewicht Sulfosubphosphit, wobei die Hälfte des phosphorigen Sulfids sublimirt wird, hinreichend aus, dafs diese Salze aus 1 Atom phosphorigem Sulfid mit 2 Atomen Schwefelbasis bestehen, und dafs also das phosphorige Sulfid in diesem *Falle* die phosphorige Säure nachahmt.

Das Silbersulfophosphit ist blafsgelb, leicht zu Pulver zu zerreiben, abfärbend, und wird sehr leicht durch Salpetersäure zersetzt, die es ohne besondere Abscheidung von Schwefel auflöst. Bei der trocknen Destillation gibt es im anfangenden *Glühen* Schwefel, und läfst ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches $2\ Ag_2 S, P_2 S$ ist.

Eisensulfophosphit. Ich behandelte feines Pulver von einem reinen natürlichen Schwefelkies mit flüssigem unterphosphorigen Sulfid auf die gewöhnliche Weise. Die Vereinigung geschah mit besonderer Heftigkeit, und nach der Abdestillation des unterphosphorigen Sulfids blieb ein Klumpen zurück, der aufsen roth erschien, was aber nur von einem dünnen Ueberzug von $P_4 S + P_2 S$ herrührte, und im Innern dunkelgelb, etwas körnig und schwach metallisch glänzend war. Er wurde auf ähnliche Weise, wie die Kupfersalze, analysirt und gab:

	Procente.		Atome.		berechnet.
Eisen	33,897	—	2	—	32,738
Schwefel	47,981	—	5	—	48,438
Phosphor	18,122	—	2	—	18,824,

$= 2\,FeS, P_2\,S_3$, mit den Abweichungen, die durch die Bereitungsmethode veranlafst werden.

Das Eisensulfophosphit löst sich nicht in Salzsäure auf, auch nicht beim Kochen, aber in feuchter Luft wird es langsam zersetzt, und es riecht dann schwach nach Schwefelwasserstoff. Bei der trocknen Destillation, liefert es einen schwarzbraunen Rückstand von $2\,FeS, P_2\,S$, welcher von Salzsäure auch nicht und von Königswasser erst beim Kochen angegriffen wird.

Quecksilbersulfophosphit wird erhalten, wenn man das Sulfosubphosphit im Sandbade in einer kleinen Retorte mit verkorktem Halse erhitzt, wobei die Hitze nicht höher steigen darf, als ungefähr bis zur Siedhitze des Schwefels, was leicht durch ein enges Proberohr controlirt werden kann, in welches man ein wenig Schwefel gelegt hat, und welches neben der Retorte in das Sandbad eingeschoben wird. Dabei sublimirt sich eine schwarze Masse, welche gröfstentheils eine Ansammlung von Quecksilberkugeln ist, und in der Retorte bleibt eine weifse, sich etwas ins Gelbe ziehende Masse zurück, welche das Quecksilbersulfophosphit ist. Ich habe es nicht analysirt, aber die Eigenschaft, dafs es bei der Temperatur, die zu seiner Verflüchtigung erforderlich ist, in zwei sich sublimirende Salze getheilt wird, nämlich in basisches Quecksilbersulfosubphosphit und in basisches Quecksilbersulfophosphat, wie ich bei der Beschreibung des letztern zeigen werde, weist hinreichend die Natur seiner Zusammensetzung aus.

Alkali-Sulfophosphite. Im Vorhergehenden habe ich der Versuche mit kohlensaurem Natron und unterphosphorigem Sulfid erwähnt, durch welche die Verbindungen der rothen Schwefelphosphore gebildet wurden. Diese Versuche geben je nach der Temperatur, worin sie angestellt werden, sehr ungleiche Resultate.

Ist die dabei angewandte Temperatur so niedrig, dafs die Masse nicht roth, sondern nur gelb wird, und unterhält man diese

Temperatur, bis dieselbe bis an der Oberfläche gelb geworden ist, ohne dafs sie sich auf dem Boden geröthet hat, und läfst man sie dann erkalten, so ist die Hälfte von dem Carbonat in Bicarbonat verwandelt, und die andere Hälfte hat auf das unterphosphorige Sulfid eingewirkt. Für diesen Zweck ist es nützlich, dafs das Salz nicht frisch geglüht worden war, sondern ein wenig Feuchtigkeit enthält, die in dem Bicarbonate zurückbleibt. Giefst man dann Wasser auf die Masse, so riecht sie einen Augenblick nach Phosphorwasserstoff. Man erhält eine gelbe Auflösung und es bleibt eine reichliche Menge von einem weifsgelben Pulver ungelöst zurück. Wird diese Auflösung dann sogleich filtrirt und mit Salzsäure übersättigt, so entwickeln sich Kohlensäuregas und Schwefelwasserstoffgas, und man erhält einen nicht sehr bedeutenden Niederschlag, welcher phosphoriges Sulfid ist. Aus dem Ungelösten zieht kaustisches Ammoniak noch eine Portion phosphoriges Sulfid, und läfst ein Gemenge von unterphosphorigem Sulfid in beiden isomerischen Modifikationen zurück, auf welches neues Ammoniak wenig einwirkt. Die Lösung schmeckt vor der Uebersättigung mit Salzsäure scharf alkalisch und wenig hepatisch. Es sieht demnach aus, als scheide die Kohlensäure im Bicarbonate bei dem Hinzukommen von Wasser einen Theil des phosphorigen Sulfids ab.

Läfst man dagegen die Hitze so hoch steigen, dafs die Masse durch und durch roth wird, und unterhält man sie so lange, bis alles unterphosphorige Sulfid in der flüssigen Modification davon abgedunstet ist, so mufs man die Masse befeuchten, ehe man sie in die Luft bringt, weil sie darin sonst Feuer fängt. Die Lösung in Wasser wird dann ölbraun und giebt bei der Uebersättigung mit Salzsäure eine viel reichlichere Menge von phosphorigem Sulfid; aber dasselbe ist dunkler gefärbt und giebt nach dem Trocknen eine braune Masse, die mit einem humusartigen Körper gemengt ist. Die Masse stöfst in dem Augenblicke, wo sie angefeuchtet wird, immer den Geruch nach

Phosphorwasserstoff aus. Die Masse, welche nach dem Auswaschen des Salzes übrig bleibt, ist schön mennigroth, und sie ist nach der Analyse, welche ich davon gemacht habe, ein Gemenge von $P_4S + P_2S$ mit P_2S welches bei verschiedenen Operationen ungleich tief roth und ungleich gemengt erhalten wird. Wenn man bei dem Abtreiben des flüssigen unterphosphorigen Sulfids, was in geringer Hitze sehr langsam stattfindet und eine Zeit von mehreren Stunden erfordert, die Erhitzung zu hoch treibt, so sieht man die vorher schön rothe Farbe weniger rein werden und ins Bräunliche übergehen. Kommt dann nach beendigter Operation Wasser auf die Masse, so wird sie dunkel und giebt eine schwarzbraune Flüssigkeit, die, wenn man sie auf ein Filtrum giefst, das Papier durch und durch schwarz färbt, und das, was durchgeht, ist nach ungleich angewandter Hitze dunkel ölbraun bis beinahe schwarz und in dünner Schicht weinroth. Salzsäure bewirkt darin einen Niederschlag, der auf einem Filtrum gesammelt schwarzbraun ist und den humusartigen sauren Körpern ähnelt, welche bei der Zerstörung vieler organischer Körper erhalten werden. Sonderbar genug fand dies bei meinen Versuchen in einer Temperatur statt, welche um so viel niedriger gewesen war, je vollkommener das kohlensaure Natron beim Beginn der Operation von Feuchtigkeit befreit worden war.

Die mit Säure gefällte und filtrirte Flüssigkeit ist gelbbraun, und es scheidet sich noch mehr von dem humusähnlichen Körper ab, wenn man Salmiak darin auflöst. Dieser Körper ist heller braun.

Wird der schwarze Niederschlag auf dem Filtrum gewaschen und dann noch feucht mit kaustischem Ammoniak behandelt, so geht eine braungelbe Flüssigkeit durch, und auf dem Filtrum bleibt ein russchwarzer Körper zurück, der mit Ammoniak ausgewaschen werden kann. Wird die Ammoniak-Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, so bleibt eine in

Wasser nicht lösliche Masse zurück, welche Ammoniak enthält, und welche in ihrem Ansehen und in ihrem übrigen Verhalten dem zweifach huminsauren Ammoniak ähnlich ist. In Ammoniak löst sie sich leicht wieder auf, wobei sie ein wenig von dem folgenden Körper zurückläfst, welcher durch das Eintrocknen darin unlöslich geworden ist.

Der schwarze in Ammoniak unlösliche Körper löst sich in kaustischem Kali mit so tief weinrother Farbe auf, dafs die Lösung nur durchscheinend wird, und er wird daraus durch Essigsäure wieder in schwarzen Flocken gefällt, die im Durchsehen röthlich erscheinen. Nach dem Trocknen ist er schwarz und undurchsichtig. Ich habe diese Körper nicht in hinreichender Menge hervorgebracht, um sie einer genaueren chemischen Untersuchung unterwerfen zu können. Beide röthen Lackmuspapier. Der erstere enthält phosphoriges Sulfid mechanisch eingemengt; aber der letztere enthält auch Schwefel und Phosphor. Er wird äufserst schwierig durch Königswasser zersetzt, so dafs er lange Zeit damit gekocht werden kann, ohne dafs davon mehr als nur ein geringer Theil aufgelöst wird, und in dieser Lösung ist sowohl Schwefelsäure als auch Phosphorsäure enthalten.

Wird bei dem vorhin angeführten Versuche die Hitze bis zum Glühen gesteigert, so verschwindet die rothe Farbe, es destillirt flüssiger Schwefelphosphor über und zurück bleibt eine schwarze Masse, die sich nicht mehr entzündet, wenn sie in die Luft gebracht wird. Wasser zieht daraus Natronhepar und phosphorsaures Natron, und läfst eine schwarze Masse zurück, aus welcher das Waschwasser eine geringe Portion von dem zuletzt angeführten schwarzen Körper auszieht, der mit Alkali verbunden ist. Der schwarze Körper sieht nach dem Trocknen wie Kohle aus. Vor dem Löthrohre erhitzt brennt er einige Augenblicke mit schwacher Phosphorflamme, und schmilzt zuletzt zu einer klaren Perle, welche beim Erkalten klar bleibt

und sich sehr leicht als das gewöhnliche Löthrohr-Reagens, nämlich als saures phosphorsaures Natron zu erkennen giebt. Es war also klar, dafs die kohlige Masse eine Einmengung von sogenanntem metaphosphorsauren Natron enthielt, welches sich nicht sogleich in kaltem Wasser auflöst. Ich kochte daher die schwarze Masse mit Wasser, dem von Zeit zu Zeit Ammoniak zugesetzt wurde, wodurch es sich allmählig auflöste, unter Zurücklassung eines leichten schwarzen Pulvers, welches auf einem Filtrum ausgewaschen und dann getrocknet wurde. Darauf wurde es in einem Strom von Sauerstoffgas gebrannt und dieses in Kalkwasser geleitet. Die Verbrennung war nicht sehr lebhaft und liefs ein geringes schwarzes Skelett von Kohle zurück, die in einem geringen Rückhalt von saurem phosphorsaurem Natron und ein wenig Phosphorsäure eingeschlossen war, die sich leichter als das Salz in Wasser auflöste. Kalkwasser fällte reichlich kohlensauren Kalk, aber wurde während der Operation gelbbraun, im Ansehen so, als hätte sich die schwarze Masse mit dem Gase verflüchtigt und in dem Kalkwasser aufgelöst. Nach einigen Stunden war das Kalkwasser wieder farblos geworden, und hatte körnigen kohlensauren Kalk abgesetzt. Nach dem Abgiefsen des Klaren löste sich derselbe mit Brausen in Salzsäure; die Lösung wurde zur Austreibung der Kohlensäure gekocht, dann mit kaustischem Ammoniak gesättigt, wodurch sich ein wenig phosphorsaurer Kalk in Gestalt der gewöhnlichen Knochenerde ausschied.

Die Erklärung hiervon scheint die zu seyn, dafs der Schwefelphosphor in einer gewissen nicht sehr hohen Temperatur auf das dann noch unzersetzte kohlensaure Natron auf die Weise einwirkt, dafs die Kohlensäure reducirt wird, und, aufser Schwefelnatrium im Maximum, zweifach phosphorsaures Natron entsteht, welches, wenn kein Wasser vorhanden ist, in sogennntes metaphosphorsaures Natron übergeht. Der Kohlenstoff vereinigt sich dagegen mit einer Portion Phosphor, die, wenn die Hitze

nicht hoch gestiegen war, viel beträgt, und bei ihrer Einwirkung auf das Lösungswasser eine Säure des Phosphors hervorbringt, während der Kohlenstoff Wasserstoff und Wasser aufnimmt, um sich in einen humusartigen sauren Körper zu verwandeln, der ein wenig Schwefelnatrium zersetzt und sich in der Flüssigkeit auflöst. War die Hitze noch höher gestiegen, so enthält der Kohlenstoff noch weniger Phosphor, und die Verbindung, welche dann entsteht, ist folglich viel reicher an Kohlenstoff. Es ist sehr leicht zu erreichen, dafs man nur die erstere erhält, und in einer etwas höheren Temperatur ist es leicht, hauptsächlich nur die Dunkelste von den hier beschriebenen in Alkali löslichen Verbindungen zu erhalten.

Phosphorsulfid. Dieser bisher unbekannte Körper entsteht nicht unmittelbar aus Phosphor und Schwefel in einer Temperatur unter + 100°. Wir haben gesehen, dafs dann der Phosphor mit mehr Schwefel, als zur Bildung von unterphosphorigem Sulfid erforderlich ist, ein krystallisirtes Supersulfuretum giebt. Werden sie dagegen in einer etwas höheren Temperatur vereinigt, so geschieht dies mit einem Feuer-Phänomen, welches vielleicht nicht so intensiv ist, als wenn 1 Aequivalent Phosphor sich mit 5 Atomen Sauerstoff verbindet, welches aber, wenn beide im Vereinigungs-Augenblicke zusammengeschmolzen sind, eine höchst gewaltsame Explosion bewirkt, die nicht blofs wegen der Zersprengung der Gefäfse gefährlich ist, sondern auch wegen der Masse von Feuer, welches umhergeschleudert wird, wodurch also der Experimentator sowohl Verletzungen als auch Brandschäden riskirt. Ich bin zwei solchen Explosionen ohne besonderen Schaden entgangen, und defshalb um so glücklicher dabei gewesen, weil ich bei keiner derselben die Gefahr ahnete, und also keine Vorkehrungen getroffen hatte, um mich dagegen sicher zu stellen.

Ich legte in eine kleine, zufälligerweise aus einem sehr dicken und weiten Glasrohr vor der Lampe geblasene Retorte

Phosphor und Schwefel in dem Verhältnisse von 1 Aequivalent des ersteren und 5 Atomen des letzteren, setzte dieselbe mittelst eines Kautschuckrohrs mit einer Röhrenleitung von der Luftpumpe in Verbindung und pumpte die Luft aus bis auf einen Rückstand von $^{1}/_{8}$ Zoll Druck. Der Apparat hielt vollkommen dicht. Jetzt hielt ich eine einfache Spirituslampe unter die Kugel. Der Phosphor und Schwefel, welche in Stücken hineingelegt waren, fingen an sich zu vereinigen, wobei sich ein blasser Schein über dem geschmolzenen Theil ausbreitete. Die Flamme der Lampe war wenig bedeutend und mitunter entfernt, um nicht die Masse zu rasch zu erhitzen. Jetzt wurde sie wieder darunter gesetzt, und einige Augenblicke darauf durchfuhr den Apparat ein blendender Blitz mit einem Knall, wie ein Pistolenschufs, es fuhr eine Feuersäule heraus, die anfänglich nach oben stieg aber dann niedersank und rasch ausbrannte. Zu meinem Glücke hielt die dicke Retorte, das Kautschuckrohr öffnete sich und gab der Masse einen Ausgang. — Mein Erstaunen über dieses Phänomen, dessen Natur ich da noch nicht verstand, war grofs, weil ich es aus dem Grunde nicht erwartete, dafs ich bei einer Temperatur unter + 100° viele Male Phosphor und Schwefel zusammengeschmolzen hatte, ohne dabei ein Mal den geringsten Schein von Gefahr zu beobachten, besonders da ich mir die ältere Meinung über die Ursache der beobachteten Explosionen eingeprägt hatte, dafs sie von Feuchtigkeit herrührten, die augenblicklich zersetzt werde.

Der Retortenhals und die Röhrenleitung bis an den Hahn zur Luftpumpe waren nachher im Innern mit einer dünnen, blafsgelben, durchsichtigen Haut überzogen, gebildet von dem Produkt dieser gewaltsamen Vereinigung. Sie war Phosphorsulfid und liefs sich von einer Stelle zur anderen sublimiren, wenn die Luft dabei abgehalten wurde. In offener Luft brannte sie mit schwacher weifser Flamme und starkem weissen Rauche, und nach ein paar Tagen, die das Rohr offen gelegen hatte, wurde

sie undurchsichtig; sie konnte dann mit Wasser abgespült werden, und war dem gröfsten Theil nach in Phosphorsäure und in abgeschiedenen Schwefel verwandelt worden.

Ich stellte mir nun vor, dafs wenn der Phosphor vorher mit einer Portion Schwefel verbunden worden sey, und man ihn dann in gelinder Hitze auf ein Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel in richtig abgewogenen Verhältnissen wirken lasse, das Phosphorsulfid ohne ein solches gewaltsames Feuer-Phänomen gebildet werde, und dafs es aufserdem mit dem Schwefelnatrium verbunden bleibe. Ich mengte daher 8 Grammen frisch geglüheten kohlensauren Natrons mit eben so viel reinem Schwefel, und legte das Gemenge in eine kleine starke Retorte, übergofs sie darin mit 10 Grammen flüssigem unterphosphorigen Sulfid, legte dann die Retorte in eine Sandkapelle, gemacht aus einem alten schadhaften Platintiegel, und erhitzte dann sehr vorsichtig über einer Spirituslampe mit cylindrischem Docht. Es verging lange Zeit ohne eine sichtbare Wirkung. Ich mufs hinzufügen, dafs das unterphosphorige Sulfid nicht durch Zusammenschmelzen unter Wasser bereitet worden war, und dafs es also wasserfrei war. In einem Augenblick explodirte dann der Apparat mit Gewalt. Der Knall raubte mir mehrere Minuten lang das Gehör. Ich war jedoch nur unbedeutend getroffen worden, aber meine Brille war, als ich wieder zur Besinnung gekommen war, undurchsichtig und mit einem Theil von der Salzmasse bedeckt, die mir dann zu ihrer Untersuchung Gelegenheit gab. Von der Retorte und ihrem Halse fanden sich keine Glasscherben, nur einige Splitter von dem Boden waren in dem Tiegel zurückgeblieben. Der Boden des Tiegels war aufgebrochen und der Tiegel selbst dreikantig geworden in Folge der Einklemmung in den Triangel, auf dem er geruht hatte. Auf den Glasstückchen in dem Tiegel befand sich keine Spur von der Masse. Das, was dann von der Brille abgespült wurde, enthielt Natronhepar, phosphorsaures Natron, und liefs

dieselbe phosphorhaltige Kohle ungelöst zurück, welche ich im Vorhergehenden beschrieben habe.

Ich versuchte nun mit Kohle reducirtes Schwefelkalium (erhalten durch Glühen des schwefelsauren Kali's mit Kohlenpulver) aufzulösen, und eine concentrirte Lösung davon mit Schwefelphosphor zu behandeln, der in dem Verhältnifs von $P_2 + 5 S$ zusammengeschmolzen war und ein krystallisirtes Magma von Supersulfuret und unterphosphorigem Sulfid bildete. In der Kälte wurde dasselbe sehr schwierig angegriffen, so dafs noch nach 24 Stunden das Volum des Unaufgelösten wenig vermindert zu seyn schien. Ich brachte sie dann in gelinde Wärme, und als die Temperatur auf $+ 40^0$ gestiegen war, schüttelte ich sie eine Weile, wo dann sehr rasche Auflösung erfolgte unter Absetzung von feinen Salzkrystallen, und als nur noch eine sehr kleine Probe von dem unterphosphorigen Sulfid übrig war, stellte ich sie wieder in die Wärme, welche dann bis auf ungefähr $+ 47^0$ gestiegen war. Zu meiner Verwunderung hatte sich nach $1/4$ Stunde wieder ein flüssiger Körper abgesetzt, der beim Erkalten erstarrte und schwefelfreier Phosphor war. Aus der abgegossenen Lösung fällten Säuren Schwefel, der nur eine sehr geringe Spur von Phosphor enthielt. Welche Phosphorverbindung auch in dem Aufgelösten enthalten gewesen ist, so zeigt das Resultat, dafs das überschüssige Schwefelkalium sich auf deren Kosten in ein Multisulfuretum verwandelt und den Phosphor zwischen $+ 40^0$ und $+ 47^0$ ausgefällt hat. Wiewohl es sich also zeigt, dafs auf diese Weise unter $+ 40^0$ ein Schwefelsalz des Phosphors mit Schwefelkalium erhalten werden kann, so wiederholte ich den Versuch doch nicht aus dem Grunde, weil das Schwefelkalium, welches auf diese Weise erhalten wird, immer mehr oder weniger durch ein Bisulfuretum verunreinigt ist, und also der Schwefelungsgrad des Phosphors in der Lösung mit keiner Sicherheit ausgemittelt werden kann.

Ich versuchte jetzt Serullas's Bereitungsmethode des phos-

phorigen Sulfids und liefs wasserfreies Schwefelwasserstoffgas über Phosphorsuperchlorid streichen. Dabei entwickelte sich Salzsäuregas, und das Superchlorid, welches die Innenseite des Gefäfses als ein krystallisirter Ueberzug bedeckte, schmolz allmählig zu einem farblosen Liquidum, von dem sich ein grofser Theil mit dem Salzsäuregase verflüchtigte, so dafs dieses angezündet werden konnte und mit weifsgelber Flamme und dickem Rauch brannte. Phosphorsulfid wurde nicht abgeschieden. Was dieses Liquidum eigentlich ist, habe ich nicht Gelegenheit gehabt, genauer zu untersuchen, da es mir aufser dem Zwecke der Untersuchungen zu liegen schien, welche mich jetzt beschäftigten. Es ist übrigens vor mir von Serullas*) hervorgebracht worden, der es auch analysirt und aus $P_2 + 2\,S + 6\,Cl$ zusammengesetzt gefunden hat, was der Formel $P_2\,Cl_2 + 2\,S\,Cl_2$ entspricht. In Alkohol aufgelöst und mit der Lösung eines Kupfersalzes in Ammoniak vermischt, giebt es $2\,N_2\,H_8\,O + P_2\,O_5$ und $4\,CuS$, P_2S, welches mit brauner Farbe ausgefällt wird.

Darauf vermischte ich rothen Schwefelphosphor, so wie derselbe durch Erhitzen von kohlensaurem Natron mit einem Ueberschufs an unterphosphorigem Sulfid erhalten wird, mit Schwefel in dem Verhältnisse, wie wenn der rothe Schwefelphosphor $P_2\,S$ gewesen wäre, legte das Gemenge in eine kleine Retorte mit lose zugekorktem Halse, und erhitzte dieselbe im Sandbade über einer Spirituslampe. Hier fand dasselbe Phänomen von heftigerer Einwirkung im Anfange statt, wobei ein Theil der Masse auf einmal in den Hals hinauf verflüchtigt wurde, jedoch ohne grössere Gewalt, so dafs der Versuch ohne alle Gefahr geschehen kann. Als die Sandkapelle am Boden glühete, liefs ich die Masse erkalten. Ich fand dann in dem Halse der Retorte, sehr nahe an der Biegung desselben, eine blafs citronengelbe Masse, und in dem aufsteigenden Theil des Halses Krystalle, welche jedoch

*) Annal. de Chim. et de Phys. XLII, 25.

nicht höher hinauf gingen, als der Sand reichte. Auf dem Boden der Retorte lag eine schwärzliche Masse, welche in der Oberfläche krystallinisch war. Dieselbe wurde in eine andere kleine Retorte gebracht und darin über der freien Flamme einer Spirituslampe sublimirt, wobei sie ein gelbes Liquidum gab, welches beim langsamen Erkalten eine bedeutend blassere Farbe annahm und durch und durch krystallisirte. Gröfsere Tropfen, welche für sich blieben, füllten sich vor dem Erstarren mit Krystallen. Auf dem Boden blieb ein geringer Rückstand von einer schwarzen Masse. Bei der Untersuchung der Producte dieser Operation fand ich, dafs die im Retortenhalse sublimirte gelbe Masse, welche nicht krystallisirt war, und welche einen vergleichungsweise kleinen Theil von der angewandten Masse ausmachte, phosphoriges Sulfid war, entstanden dadurch, dafs der angewandte rothe Phosphor ein wenig von der Verbindung $P_4S + P_2S$ enthalten hatte, und dafs also der Schwefel unzureichend gewesen war, mit Allem Phosphorsulfid zu bilden. Die krystallisirte blafsgelbe Substanz, welche die Hauptmasse ausmachte, war Phosphorsulfid, und der schwarze Rückstand Phosphorkohle, übrig geblieben in dem rothen Phosphor beim Ausziehen des Salzes mit Wasser.

Das Phosphorsulfid wird auch erhalten, wenn man Sulfosubphosphite mit der Quantität Schwefel mengt, die gerade zur Verwandlung in Sulfophosphate erforderlich ist, und dann in einer nicht sauerstoffhaltigen Gasart gelinde erhitzt, wodurch sich die Hälfte des Phosphorsulfids sublimirt und die andere Hälfte mit der Schwefelbase in Verbindung bleibt. Von dem Mangansalz erhält man fast die ganze Quantität. Dadurch habe ich es, wenn die Hitze sehr gelinde war und der Versuch also sehr lange Zeit dauerte, in sehr regelmäfsigen, glänzenden Krystallen erhalten.

Das Phosphorsulfid hat eine blafsgelbe Farbe, fast so, wie das phosphorige Sulfid, aber verschieden von der des Schwefels. In krystallinisch erstarrtem Zustande ist es undurchsichtig. In

feinen Krystallen ist es durchsichtig und scheint dann fast farblos. Krystallinische Blätter sind streifig nach einer gewissen Richtung der Blätter. Es ist schwieriger schmelzbar wie Schwefel und hat einen viel höheren Siedepunkt, wie dieser. In geschmolzenem Zustande hat es dieselbe Farbe wie Schwefel über + 260°. Sein Gas ist gelb gefärbt, wie das des Schwefels. Gelinde erhitzt entzündet es sich und brennt mit einer weifsen Flamme, die nicht stark leuchtet, welche aber einen dicken weissen Rauch giebt. In offener Luft wird es sauer und feucht, verliert bei der geringsten Berührung seinen Zusammenhang, und hat sich in eine von flüssiger Phosphorsäure durchtränkte Masse von Schwefel verwandelt.

Es löst sich in kaustischen Alkalien, auch in kaustischem Ammoniak, sehr leicht auf. Das krystallisirte löst sich *nicht* so schnell auf, wie das geschmolzene und rasch erkaltete, welches sich in kaustischem Ammoniak auflöst, wie ein zerfliefsliches Salz in Wasser. In Pulverform werden beide fast augenblicklich aufgelöst. Von kohlensaurem Natron oder Kali wird es langsam aufgelöst, ohne Entwickelung von Gas und unter Abscheidung von Schwefel in Flocken. Bei + 60° bis + 70° wird es vollkommen klar aufgelöst, unter Austreibung von Kohlensäuregas, welches ganz geruchlos ist. Beim Kochen entwickelt sich zugleich Schwefelwasserstoffgas, indem sich dann der Phosphor auf Kosten des Wassers oxydirt.

In diesen Lösungen geben Säuren einen Niederschlag von weifser Farbe wie Schwefel, aber er fällt nicht schwer zu Boden, wie gewöhnlich der Schwefel aus Hepar, sondern er bleibt lange Zeit in der Flüssigkeit suspendirt, und sammelt sich dann in weifsen zusammenhängenden Flocken, die nicht gelb werden, wie das phosphorige Sulfid. Ausgewaschen enthält er kaum noch etwas Phosphor, wenigstens wenn der Versuch im Kleinen angestellt wird. Es sieht also aus, als wenn das Phosphorsulfid im Augenblicke seiner Abscheidung das Wasser zersetzt, weil

die Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas dabei sehr stark ist, wodurch dann Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel mit einer geringen Quantität oder keinem unzersetzten Phosphorsulfid abgeschieden wird.

Sulfo-Phosphate. Die Leichtigkeit, mit welcher das Phosphorsulfid auf nassem Wege zersetzt wird, erklärt die Schwierigkeiten, welche sich bei den vorhergehenden Versuchen in Rücksicht auf die Hervorbringung von Sulfophosphaten in Wasserlösungen herausgestellt haben. Löst man das Phosphorsulfid direkt in kaustischem Alkali auf, so wird es zersetzt, man erhält eine tief gelbe Auflösung, welche kein Phosphorsulfid enthält, sondern Phosphorsäure. Die Proportionen zwischen Phosphor und Schwefel sind von der Beschaffenheit, dafs man eine farblose Auflösung von z. B. $KO, P_2 O_5 + 5 KS$ erhalten mufs; aber diefs findet nicht statt, und man erhält in der Lösung ein Multisulfuretum von Kalium. Vielleicht wird in diesem Falle bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht die höchste Säure des Phosphors gebildet, so dafs also ein Theil des Schwefels wie freier Schwefel wirkt, was man am besten daraus ersieht, dafs sowohl phosphoriges Sulfid, als auch Phosphorsulfid von kaltem kohlensaurem Alkali unter Absetzung von Schwefel aufgelöst werden, was nicht möglich seyn könnte, wenn der Phosphor der Schwefelverbindung proportional oxydirt würde. Es ist also wahrscheinlich, dafs unterphosphoriges Sulfid entsteht. Diefs habe ich nicht untersucht. Wenn sich das Phosphorsulfid in der Wärme in kohlensaurem Alkali unter Entwickelung von Kohlensäuregas auflöst, so erhält man eine so blafsgelbe Lösung, dafs diese entweder $2 KS, P_2 S_3$ oder $2 KO, P_2 O_5 + 5 KS$, oder auch ein Gemenge von phosphorsaurem Alkali mit KS und mit $KS, H_2 S$ zu enthalten scheint; aber auch diese Lösung giebt mit Säuren den weifsen leichten Niederschlag, und enthält also ebenfalls ein Multisulfuretum, in so fern sich der Phosphor in dem Phosphorsulfide nicht erst im Augenblicke der Fällung auf Kosten des

Wassers oxydirt, und Schwefelwasserstoff und gefällten Schwefel liefert. Das, was in diesen Fällen vorgeht, verdient der Gegenstand einer genaueren Untersuchung zu werden.

H. Rose*) hat auf trockenem Wege ein Gemenge von phosphorigem Sulfid und Kaliumsulfophosphat hervorgebracht, indem er trockenes Phosphorwasserstoffgas über $K_2 S_7$ (welches durch Glühen von schwefelsaurem Kali in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhalten wird) in höherer Temperatur leitete. Dabei entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas, bis eine weifse Masse Masse übrig blieb. Dazu bedurfte es 5 bis 6 Stunden lange fortgesetzter Glühhitze. Dieses farblose Salz löste sich in Wasser und entwickelte dabei Schwefelwasserstoffgas, welches in der Wärme gasförmig wegging, und durch ein Barytsalz gab die Lösung einen Gehalt an phosphorsaurem Alkali zu erkennen. Dies zeigt also, dafs das Kaliumsulfophosphat, wenn es auch so lange Bestand hat, als Wasser abwesend ist, doch nicht in aufgelöster Form existiren kann, weil sich dann der Phosphor auf Kosten des Wasser oxydirt.

Kupfer-Sulfophosphat. — Wird 2 Cu S, P_2 S mit 4 Atomgewichten Schwefel vermischt und damit gelinde erhitzt, so verwandeln sie sich in 2 Cu S, $P_2 S_5$; aber es ist *schwierig*, die Hitze dabei so zu reguliren, dafs nur die neutrale Verbindung zurückbleibt. Es wird leicht mehr, als die Hälfte von dem Phosphorsulfid daraus ausgetrieben, so dafs dann ein basisches Salz zurückbleibt. Diese Verbindung ist blafsgelb und behält diese Farbe, auch wenn davon so viel Phosphorsulfid weggegangen ist, dafs sie aus 2 CuS, $P_2 S_5$ + 6 CuS besteht. Eine solche gelbe Verbindung wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	gefunden.		Atome.		berechnet.
Kupfer . . .	52,049	—	8	—	51,281
Schwefel . . .	40,683	—	13	—	42,364
Phosphor . . .	7,268	—	2	—	6,355.

*) Poggend. Annal. XXIV, 313.

Silbersulfophosphat wird auf ähnliche Weise aus AgS, P_2S erhalten. Die Hälfte von dem Sulfid verflüchtigt sich und das Salz schmilzt. Nach dem Erkalten ist die Masse pomeranzengelb, mit einem starken Stich in's Brandgelbe, auf dem Bruch nicht krystallinisch, und giebt ein schönes, tief gelbes Pulver. Bei der trockenen Destillation giebt sie Schwefel und $2\,AgS, P_2S$.

Quecksilbersulfophosphat. Wird erhalten, wenn man HgS, P_2S in einem Destillationsgefäfse zur Sublimation erhitzt, in einer höheren Temperatur, als erforderlich wird, wenn man das Sulfophosphit hervorzubringen beabsichtigt. Dadurch wird Quecksilber reducirt und verflüchtigt, welches sich weit in den Hals der Retorte hinein condensirt und ansetzt; daher mufs zu diesem Zwecke der Retortenhals dem Sandbade so nahe liegen, dafs er heifs erhalten wird. Nachher sublimirt sich das Sulfophosphat gänzlich in Gestalt einer durch und durch krystallisirten Masse, deren im Inneren des Retortenhalses hervorstehende Krystalle feine, durchsichtige, stark glänzende Nadeln bilden, die eine äufserst blafsgelbe Farbe besitzen. Das Salz giebt ein sehr blafsgelbes Pulver.

Wenn man bei der Bereitung dieses Salzes die Temperatur so niedrig erhält und so lange Zeit fortsetzt, dafs man das weifse oder sich wenig in's Gelbe ziehende Sulfophosphit erhält, dasselbe dann herausnimmt, von dem sublimirten Quecksilber befreit, und auf's Neue zur Sublimation erhitzt, so bekommt man zuerst Quecksilbersulfophosphat sublimirt, und zuletzt bleibt eine in der Hitze dunkle Masse zurück, die sich in einer stärkeren Hitze vollkommen sublimirt. Das Sublimat bildet schöne rothe glänzende Krystalle, die man für Zinnober halten könnte; aber sie haben eine hellere rothe Farbe und geben kein rothes, sondern ein brandgelbes Pulver. $2\,(2\,HgS, P_2S_3)$ theilen sich nämlich in diesem Falle in $2\,HgS, P_2S_3$ und in $2\,HgS, P_2S$, von denen das letztere am wenigsten flüchtig ist und bei der Sublimation nicht zersetzt wird.

Auch bei der rascheren Zersetzung des HgS, P_2S in der Wärme erhält man eine kleine Quantität von dem basischen Quecksilbersulfosubphosphit sublimirt, welches sich auf die zuletzt angesetzte Fläche von dem Sulfophosphat legt, aber die Menge desselben ist sehr unbedeutend.

Mit Schwefeleisen habe ich das Phosphorsulfid nicht verbinden können.

Alle diese Verbindungen werden mehr oder weniger langsam durch feuchte Luft zersetzt, in Folge der Oxydation des Phosphors, und werden die Gefäſse, worin man sie aufbewahrt, geöffnet, so erkennt man gewöhnlich einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff, gebildet auf Kosten der Feuchtigkeit in der eingeschlossenen Luft. Die Gegenwart von Wasser trägt also immer, auſser der Luft, zu ihrer Zerstörung bei, wogegen sie nur in hermetisch verschlossenen Gefäſsen geschützt werden können, wenn man sie für längere Zeit verwahren will. In offener Luft erhitzt, brennen sie mit deutlicher Phosphorflamme und Rauch von Phosphorsäure. In der Glühhitze destillirt lassen sie denselben Rückstand zurück, wie Sulfophosphite. Hierbei ist es sonderbar, daſs Schwefelmangan, Schwefelzink und Schwefeleisen, ungeachtet sie elektropositiver sind, wie die Schwefelverbindungen von Kupfer, Silber und Quecksilber, eine so geringe Verwandtschaft zu dem Phosphorsulfid haben, daſs sie dasselbe in einer Temperatur wieder abgeben, worin sich die letzteren damit in Verbindung erhalten. Aber von dieser Beschaffenheit scheint das Verhalten derselben zu allen Sulfiden zu seyn.

Die Versuche, welche ich hier angeführt habe, legen also dar, daſs der Phosphor mit dem Schwefel Verbindungen bildet, die seinen Verbindungen mit Sauerstoff proportional sind, daſs aber die mit 3 und mit 5 Atomen Schwefel erst in einer höheren Temperatur hervorgebracht werden, wobei eine Entwickelung von Wärme durch die Vereinigung stattfindet, mit wenig

Worten, ein Verbrennungsphänomen, welches mit dem Phosphor in seinem gewöhnlichen allotropischen Zustande äufserst heftig ist, und eine gewaltsame Explosion veranlafst, welches aber mit der rothen Modification desselben so gering ist, dafs sie ohne Gefahr in lose verschlossenen Gefäfsen vereinigt werden können, und endlich, dafs die Schwefelverbindungen des Phosphors Schwefelbasen binden, ganz in denselben Verhältnissen, in welchen sich die Sauerstoffverbindungen des Phosphors mit Sauerstoffbasen vereinigen.

Wenn den Analysen, welche ich mitgetheilt habe, der höhere Grad von Uebereinstimmung mit den Formeln mangelt, welchen man zu erwarten gewohnt ist, so hat diefs seinen Grund in der grofsen Schwierigkeit, die Verbindungen constant zusammengesetzt darzustellen.

Ueber die Sauerstoffverbindungen des Chlors;

von *E. Millon.*

Neuere historische Forschungen, wahre Entdeckungen, welche Hoefer über die dunkelsten Zeiten der Chemie publicirt hat, führen die ersten Kenntnisse, welche die Chemiker über das Chlor besafsen, bis auf Glauber zurück. In dem II. Bd. dieser merkwürdigen Geschichte drückt sich Hoefer folgendermafsen aus: »Glauber scheint die Existenz des Chlors zuerst geahnt zu ha»ben, denn er sagt, dafs er beim Destilliren von Salzgeist über »Metallkalke einen feuerfarbigen Geist erhielt, der alle Metalle »und fast alle Mineralien auflöse; er nennt ihn rectificirtes Salzöl »oder Geist: mit dem Product kann man, fügt er hinzu, schöne »Sachen machen, in der Medicin, in der Alchemie und in vielen »Künsten. Digerirt man es lange mit dephlegmirtem (concentrir»tem) Weingeist, so beobachtet man an der Oberfläche der Flüs-

»sigkeit die Bildung einer öligen Schichte, welche das angenehme »Weinöl und ein ausgezeichnetes Cordiale ist« *).

Wenn Glauber das Chlor geahnt hat, wie diefs zu seiner Zeit seyn konnte, so hat uns Scheele mit den Eigenschaften des Chlors bekannt gemacht, in einer ohne Zweifel späteren Epoche, wo feststehende Thatsachen entdeckt oder von Neuem aufgezeichnet wurden und von wo an man sagen kann, dafs sie sich eigentlich datiren. Dennoch war diese Entdeckung des Chlors nur Nebensache in der von Scheele 1774 publicirten Arbeit über das Braunsteinsuperoxyd; er widmete derselben nur ohngefähr 30 Zeilen und kommt später nicht mehr darauf zurück.

Bei Gelegenheit der Einwirkung des Chlors auf Alkalien sagte er: »Die dephlogistisirte Salzsäure (das Chlor) bildet mit dem fixen Alkali (Kali und Natron) ein Salz, welches auf den Kohlen decrepitirt und nicht verpufft.« Diefs war alles.

Bergmann ging nicht weiter: in seinen Untersuchungen über die Wahlverwandtschaften stellte er fest, dafs die dephlogistisirte Salzsäure nicht nur mit den Metallen die nämlichen Salze bilde, wie die gewöhnliche Salzsäure, sondern auch mit den Erden und Alkalien **).

Scheele entdeckte demnach eine feststehende, wichtige Thatsache; Bergmann sucht die Erklärung davon mit Hülfe der phlogistischen Theorie; er ist aber gezwungen, den Erden und Alkalien ein eigenthümliches Verhalten zuzuschreiben.

Die erste Idee von der Natur der chlorsauren Salze gehört vielleicht Higgins an. Er spricht in der That in seiner Schrift über die essige Säure, von einer Art Salpeter, der sich bei der Einwirkung des Chlors auf die Alkalien bilde; es war aber noch ein weiter Schritt von diesen unbestimmten Angaben zu den gelehrten Untersuchungen Berthollet's.

---

*) Glauberi oper. Francof. 1658. IV. Philos. Oef. C. XXIV. 28.

**) Journ. de Physique. T. XII. bis p. 314. suppl. à l'année 1778.

Berthollet entdeckte das chlorsaure Kali; er beschreibt die Krystallform mit der gröfsten Sorgfalt so wie alle seine wesentlichen Charaktere; er beschreibt ferner auch die Verbindungen der Oxychlorüre und giebt die Verschiedenheiten davon sehr genau an *).

Schon 1785 bemerkte Berthollet die Sauerstoffentwikkelung bei der Einwirkung des Chlors auf Kalk so wie die oxydirende Wirkung des Chlors, wodurch man, wie er sagt, in einigen Augenblicken oder Stunden, die Wirkungen kennen lernen kann, zu deren Hervorbringung die Luft einer langen Zeit bedarf. Er betrachtet die Salzsäure als ein *Radikal*, das durch Hinzutritt einer gewissen Menge Sauerstoff, Eigenschaften erlangt, welche denen des Salpetergases oder der schwefligen Säure analog sind und das endlich, mit Sauerstoff überladen, der Vitriol- und Salpetersäure nahe steht. Berthollet erwähnt ferner noch, dafs die dephlogistisirte Salzsäure nicht mehr die characteristischen Eigenschaften anderer Säuren besitzt und dafs sie, strenge genommen, nicht dazu gehöre.

Berthollet ist also, bei Entdeckung der Oxydation des Chlors, nicht zufrieden, merkwürdige Thatsachen festzustellen; er bespricht auch ihren Werth und erkennt ihre wahre Natur.

Nach diesem ersten Anstofs hat man wirklich Ursache zu erstaunen über die Langsamkeit, mit der das Studium der Sauerstoff-Verbindungen des Chlors voranschritt.

Die Untersuchungen des Grafen Stadion machen hierin Epoche. Durch die blofse Einwirkung der Schwefelsäure auf das chlorsaure Kali findet er die Ueberchlorsäure und das von ihm Chloroxyd genannte Gas. Diese doppelte Entdeckung nimmt für immer eine wichtige Stelle in der Geschichte der Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff ein.

---

*) Journ. de Phys. T. II. pag. 217. 1788.

Die Isolirung der Chlorsäure durch Gay-Lussac, die Entdeckung des überchlorsauren Kalis in dem geschmolzenen chlorsauren Salz durch Serullas sind noch interessante Thatsachen. Hierauf beschränkt sich aber auch der feststehende, genügende Theil dieser Geschichte.

Selbst Davy hat, bei mehreren Punkten der von ihm behandelten Frage, nicht mehr seine gewöhnliche Ueberlegenheit, seine glückliche Dreistigkeit. Er läugnet dem Grafen Stadion die Entdeckung des Chloroxyds, er läfst uns aber ebenfalls in völliger Unwissenheit über den Character, die Natur und das Verhalten dieser neuen Verbindung und das überchlorsaure Kali entgeht seinem Blicke gänzlich. Er ist weit entfernt, von dem eigenthümlichen Gase, das er bei der Einwirkung von Salzsäure auf chlorsaures Kali zu entdecken glaubt, die Existenz zu beweisen; er macht es vielmehr zu einem Gegenstand des Zweifels, der Ungewifsheit und Schwierigkeit.

Vor einigen Jahren hat Soubeiran die Untersuchung dieser letzteren Reaction wieder aufgenommen, aber auch wieder verlassen, ohne das Problem zu lösen; in der nämlichen Abhandlung bespricht er die Existenz einer chlorigen Säure, die sich unter den von ihm erwähnten Bedingungen niemals bildet.

Balard hat endlich das unbezweifelte Verdienst eine neue Verbindung von Chlor und Sauerstoff zu entdecken; er unterläfst es aber, die Natur und Zusammensetzung complicirterer Verbindungen auszumitteln, welche sie mit den Oxyden und Alkalien eingeht; er schreibt ihr Eigenschaften zu, die im Allgemeinen sehr schwierig davon nachzuweisen sind. Auch hat Gay-Lussac ganz kürzlich dem Studium der von Balard entdeckten Verbindung eine lange Abhandlung gewidmet. Hat Gay-Lussac alle Zweifel gehoben, die man über ihre Natur hegen kann? Hat er ihren eigentlichen Character festgestellt? Hat er die Frage über die bleichenden Verbindungen des Chlors

bestimmt gelöst? Diefs werde ich in einer späteren Abhandlung untersuchen, worin ich Thatsachen vorlegen werde, die ich seit mehreren Jahren über die Oxychlorüre und über die unterchlorigsauren Salze sammelte. Diese Untersuchung, die ich von einer ersten theoretischen Vorstellung ausgehend unternahm, hat eine von mir nicht geahnte Ausdehnung gewonnen; in dem Maafse, als ich mit diesen so äufserst delicaten Versuchen vorwärts schritt, entdeckte ich darin Berührungspunkte, die von oft dunklen und immer schwierigen Fragen ganz unzertrennlich waren. Ich mufste in Folge dessen die hauptsächlichsten Angaben über die Salpetersäure prüfen, ich mufste fast alle Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff einer Untersuchung unterwerfen, wobei ich kaum glauben durfte, jemals bei den so beweglichen, unbeständigen, so rasch sich umsetzenden Oxychlorüren stehen bleiben zu können, wenn ich nicht die Sauerstoffverbindungen des Chlors selbst, ihre Eigenschaften und ihr Verhalten genau characterisirte. Diese will ich nun hier auseinander setzen; die bleichenden Verbindungen, welche die Oxychlorüre und die unterchlorigsauren Salze umfassen, werden den Gegenstand einer andern Abhandlung ausmachen.

Stellt man in Formeln die über die Säuren des Chlors vorhandenen Thatsachen zusammen, so hat man:

$Cl\,O_7$ von Stadion entdeckt.

$Cl\,O_5$ von Berthollet entdeckt, von Gay-Lussac isolirt.

$Cl\,O_4$ von Stadion und Davy gleichzeitig entdeckt.

$Cl\,O$ von Davy entdeckt, von Gay-Lussac angenommen.

Unter diesen Formeln sind zwei, $Cl\,O_5$ und $Cl\,O_7$, welche gewissermafsen allen folgenden Versuchen zur Grundlage dienen und deren Richtigkeit ich vor Allem feststellen mufs.

Die Analyse des überchlorsauren Kalis wurde mit Genauigkeit von Stadion ausgeführt. Gay-Lussac*) sprach über die

*) Annal. de Chim. et Phys. T. VIII. pag. 412.

Zusammensetzung der neuen Säure Zweifel aus, indem er $Cl\,O_4$ als Formel des Chloroxyds annahm, er vermuthete, dafs sie aus $Cl\,O_6$ bestehen könne; nichts destoweniger würde die von Serullas angenommene, von Mitscherlich in seiner Arbeit über die Oxyde des Braunsteins bestätigte Stadion'sche Formel in allen Werken beibehalten.

Die letzten Versuche von Marignac *) über das Aequivalent des Chlors haben der Formel des überchlorsauren Kalis eine neue Stütze gegeben.

Ich würde es für ganz zwecklos erachten einiger Versuche zu erwähnen, die mich auf einem anderen Wege zu dem nämlichen Resultate führten, wenn sie nicht gleichzeitig lehrten, kleine Quantitäten Ueberchlorsäure, mit sehr viel Schwefelsäure gemengt, aufzufinden; ein Problem, welches ich aus später zu erörternden Gründen mit Genauigkeit zu lösen hatte.

Behandelt man überchlorsaures Kali mit dem 40fachen Gewicht einfachem Schwefelsäurehydrat, so wird alle Säure in ihre Elemente, Chlor und Sauerstoff, zerlegt; das Chlor scheidet man leicht mittelst einer alkalischen Solution ab, den Sauerstoff bestimmt man dem Volum nach.

Drei Versuche, in welchen das vollkommen reine und trokkene überchlorsaure Kali in einem geigneten Apparate zersetzt wurde, gaben folgende Zahlen, nach der Correction für Druck und Temperatur.

I.	1,469 Salz	gaben	0,596	Sauerstoff	= 40,68 pCt.
II.	1,469 „	„	0,592	„	= 40,41 „
III.	2,374 „	„	0,962	„	= 40,52 „

Die Rechnung verlangt 40,41 pCt.

Nimmt man zu diesem Versuch krystallisirtes Salz, so hört man ein schwaches Verknistern; die Zersetzung geht erst bei einer Temperatur vor sich, die dem Siedpunkt der Schwefelsäure

*) Diese Annal. Bd. XLIV. S. 11.

nahe liegt; letztere bleibt gelb gefärbt, während das Gemenge von Chlor und Sauerstoff entweicht.

Was die Zusammensetzung des chlorsauren Kalis betrifft, so war es schwierig, der Genauigkeit, mit welcher sie von Berzelius festgestellt wurde, etwas hinzuzufügen. Der nämliche, kürzlich von Marignac sehr sorgfältig ausgeführte Versuch, führte zu Zahlen, welche davon kaum merklich abweichen und die auf keine Weise die Zusammensetzung des chlorsauren Kalis ändern können.

Ich verwandelte das chlorsaure Kali in schwefelsaures Salz; ich analysirte den chlorsauren Baryt, der bis 180° noch 1 Aeq. Wasser zurückhält, auf die nämliche Weise; die von mir erhaltenen Zahlen stimmten sehr genau überein und lassen keinen Zweifel über die Zusammensetzung der Chlorsäure und ihrer Salze: an der Formel des chlorsauren Kalis, $Cl\,O_5$, $K\,O$, läfst sich ebenso wenig etwas ändern, als an der des überchlorsauren Salzes.

Einwirkung der Schwefelsäure auf chlorsaures Kali; Chloroxydul, Chloroxyd, chlorige Säure und Unterchlorsäure, $Cl\,O_4$. — Alle hier aufgeführten Namen sind zur Bezeichnung des gasförmigen Productes angewandt worden, welches aus der Einwirkung der Schwefelsäure auf das chlorsaure Kali hervorgeht; die Bezeichnung Unterchlorsäure, die ich weiter unten begründen werde, ist von mir zur Benennung des gewöhnlichsten Produktes der Einwirkung angenommen. Vorher habe ich aber die ziemlich abweichenden Bereitungsweisen anzuführen, die von den sich damit beschäftigenden Chemikern angewandt wurden.

Davy empfiehlt 2 bis 3 Grm. chlorsaures Kali mit wenig Schwefelsäure zu mengen, bis eine feste, glänzend orangegelbe Masse entsteht. Man soll alsdann die Retorte mit dieser Masse in einem alkoholhaltigen Wasserbade erhitzen *).

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. I. pag. 76.

Stadion zieht vor das chlorsaure Kali in der Retorte zu schmelzen, es erkalten zu lassen und alsdann die concentrirte Schwefelsäure nachzugiefsen *).

Gay-Lussac giebt an, in einer Note zur Abhandlung Stadion's, dafs man, um sicher und gefahrlos zu operiren, einen Teig von chlorsaurem Kali und Schwefelsäure, die mit ½ Th. Wasser verdünnt sey, machen und eine Glasröhre von ohngefähr 2 Centimeter Durchmesser und 10 C. Länge damit füllen müsse. Davy's Verfahren sey nur für sehr kleine Quantitäten anwendbar, das man nicht überschreiten dürfe, ohne heftige Explosionen entstehen zu sehen.

Bei dem Verfahren von Stadion entwickeln sich nicht weniger als zwei verschiedene gasförmige Produkte, ohne das Chlor und den Sauerstoff; nach der Methode von Gay-Lussac hat man zwar ein weniger complexes Gemenge, das hauptsächlichste Produkt kann aber durch die Gegenwart des Chlors und des Sauerstoffs verändert werden. Es hat aufserdem die Unannehmlichkeit, dafs das Gas nur schwierig entweicht, bei einer Temperatur, die seiner Zersetzung nahe liegt, was häufige Explosionen hervorruft. Auch Soubeiran hat bei seinen späteren Versuchen der Methode von Stadion den Vorzug gegeben; auch Martens scheint davon Gebranch gemacht zu haben, in einer Arbeit, auf welche ich zurückkommen werde **).

Ich habe vorerst beobachtet, dafs die Gegenwart von zwischenliegendem Wasser, so wie von Chlorkalium die Heftigkeit der Einwirkung der Schwefelsäure auf das chlorsaure Kali sehr vermehren. Man darf indessen, auch wenn man diese beiden Ursachen der Explosion ausschliefst, doch nicht mit einer grösseren Quantität operiren, als Davy angegeben hat. Nur wenn

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. VIII. pag. 406.
**) Annal. de Chim. et de Phys. T. LXI. pag. 293.

man als weitere Vorsichtsmaafsregel die Schwefelsäure in einem Platintiegel erkältet, der in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis steht, kann man 30 bis 40 Grm. käufliches d. h. feuchtes und mit Chlorkalium verunreinigtes chlorsaures Kali anwenden.

Das chlorsaure Salz wird fein gepulvert, nach und nach in die vorher erkältete Säure geworfen; nach jedem Zusatz rührt man mit einem Glasstabe um. Wenn die Schwefelsäure etwas dick ölartig geworden ist, bringt man sie mittelst eines Trichters in einen Ballon, der nur zu $^1/_3$ davon angefüllt werden darf. Der Hals des Ballons darf an dem Ort, der von dem Stopfer berührt wird, nicht mit dem Gemenge verunreinigt werden, weil alsdann eine Explosion entstehen könnte. Die erwähnte ölartige Consistenz erreicht man, wenn 15 — 20 Grm. chlorsaures Salz auf 100 Grm. Säure genommen werden. Ein gröfseres Verhältnifs Säure würde ohne Nutzen fast alles chlorsaure Salz in Chlor und Sauerstoff zerlegen und bei mehr chlorsaurem Salz würde bald nach dem Einbringen des Gemenges eine heftige, den Apparat zertrümmernde Explosion entstehen.

Das in dem Ballon enthaltene Gemenge ist dunkel rothbraun; an der Luft stöfst es, in dem Moment als es eingefüllt wird, weifsliche Dämpfe und einen durchdringenden unerträglichen Geruch aus.

Der Ballon wird alsdann in ein Wasserbad gesetzt, das aus einem mit Wasser gefüllten Metallgefäfse besteht. Es wird langsam, durch eine einzige Kohle auf eine Temperatur gebracht, die + 20° nicht überschreitet; man kann sie alsdann nach und nach steigern auf + 30 — 40°; die Zusammensetzung des Produktes ändert sich nicht, ohngeachtet des Steigens der Temperatur. Die Unterchlorsäure kann in kleinen Flaschen aufgefangen werden, die davon ihrer Schwere halber, angefüllt werden, wie beim Chlorgas. Ueber Quecksilber kann sie nicht aufgefangen werden, da sie dasselbe ziemlich schnell angreift. Man

kann sie auch mittelst kleiner Woulf'scher Flaschen von Wasser absorbiren lassen, die damit fast ganz angefüllt sind; allein das Wasser hält alsdann immer auch Chlor in merklicher Menge zurück, während sich aus der Oeffnung des Apparats reichlich Sauerstoff entbindet; diese Entwickelung findet namentlich beim Beginn der Reaction statt.

Das einzige Mittel, die Unterchlorsäure rein zu erhalten, sey es gasförmig oder aufgelöst, besteht darin, sie liquid zu machen, was man sehr einfach erreicht, wenn man das Gas in einer Röhre auffängt, die an einem Ende geschlossen und mit Eis und Kochsalz umgeben ist.

Die Röhre mufs von Stunde zu Stunde gewechselt werden, damit sich nicht zu viel von der Flüssigkeit anhäuft, denn die Verpuffungen sind nicht weniger heftig, als die des Chlorstickstoffs.

Als letzte Vorsicht habe ich noch zu erwähnen, dafs man immer gut thut, den Apparat mit Leinwand zu bedecken, was das Herumwerfen von Glas verhindert, in dem Fall, wo der Apparat zerschmettert wird; diefs trat niemals ein, wenn ich alle angegebenen Bedingungen erfüllte.

Die liquide Unterchlorsäure ist nicht *gelb*, wie man nach Faraday's Versuchen annahm; sie ist roth, wie lebhaft gefärbter Chlorschwefel. Bei + 20° kommt sie ins Sieden; ihr Dampf ist ziemlich dunkel grüngelb. Der Geruch ist erstickend, nicht ganz unähnlich dem der salpetrigen Dämpfe; sehr verdünnt hat er etwas aromatisches. In Dampfform verpufft sie zwischen + 60 bis 63°. Zusatz von Wasser verzögert das Kochen merklick, so wie auch die Explosion. Es gelang mir nicht, die Säure durch heftiges Niederwerfen von Kügelchen, die einige Tropfen davon enthielten, zum Verpuffen zu bringen. Dagegen schien mir in einigen Fällen die rasche Verdampfung des Liquidums, die Gegenwart von organischen Materien die heftige Zersetzung zu begünstigen.

Wasser löst bei + 4° nahe sein 20faches Volum des Gases auf; bei niedrigerer Temperatur gefriert das Wasser; giefst man Wasser von 0° auf die liquide Säure, so bildet sich ein gelbes Hydrat, dafs man nicht flüssig machen kann, ohne dafs viel Gas entweicht; wie schon Soubeiran gezeigt hat, entweicht es unzersetzt und man mufs die Temperatur erhöhen, oder einen Gasstrom anwenden, um die letzten Antheile auszutreiben.

Die Auflösung, so wie das Hydrat der Unterchlorsäure werden von verdünnter Kalilösung langsam zersetzt. Sind beide Lösungen concentrirt und man mischt gröfsere Quantitäten, so erhöht sich die Temperatur, es entweicht viel Unterchlorsäure und es tritt leicht eine Explosion ein. Durch ein Stück Aetzkali wird die liquide Säure sogleich zum Verpuffen gebracht.

Fügt man die Kalilauge langsam hinzu, so wird die Flüssigkeit sehr dunkel rothbraun; diese Färbung rührt von eigenthümlichen Salzen her, auf welche ich später zurückkommen werde; sie verschwindet in dem Maafse, als man Kali zusetzt und es entsteht alsdann chlorsaures Kali, das zu Boden fällt.

Ich suchte nun die Bildung dieses letzteren zu vermeiden, um die Verbindung des Alkalis mit der Unterchlorsäure zu erhalten, die von Martens *) angekündigt worden ist.

Zu dem Ende liefs ich die liquide Säure tropfenweise in erkältete Kalilauge fallen; es bildete sich aber nichtsdestoweniger chlorsaures Kali, obwohl ich die Reaction mehrere Stunden lang fortsetzte. Das nämliche fand statt, als ich das Hydrat der Säure oder eine Auflösung derselben nahm.

Es gelang mir demnach nicht, die Verbindung von Martens zu erhalten. Die Flüssigkeit enthielt zwar ein eigenthümliches, von den chlorsauren Salzen, so wie damit gemengten Chlorüren verschiedenes Salz; denn eine verdünnte Säure, Schwefel- oder Salpetersäure, entwickelte daraus ein gelbes Gas, das sehr an

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. LXI. pag. 293.

die Unterchlorsäure erinnerte. Bis hierher stimmten die Reactionen ziemlich mit der Ansicht überein, die man sich früher von dem Verhalten der $Cl O_4$ gegen Alkalien gebildet hatte. Man nahm an, dafs sich dabei chlorsaures Salz und Chlorür erzeuge, in Folge der Zersetzung der chlorigen Säure und auch des chlorigsauren Salzes.

Ich suchte indessen in der über dem chlorsauren Salze stehenden Flüssigkeit vergeblich ein Chlorür nachzuweisen. Salpetersaures Silberoxyd erzeugte zwar einen gelblich weifsen Niederschlag, aber dieser Niederschlag brauste mit Salpetersäure auf und löste sich in siedendem Wasser, woraus er sich beim Erkalten in gelben glänzenden Schuppen absetzte.

Bei der Analyse ergab sich für dieses Salz die Formel $Cl O_3$, $Ag O$.

Ich sättigte nun eine concentrirte Kalilauge langsam mit liquider Unterchlorsäure; der Absatz von chlorsaurem Salz war sehr reichlich, die überstehende Flüssigkeit enthielt chlorigsaures Kali, das zerfliefslich ist; ich schied das chlorsaure Salz so genau wie möglich von dem chlorigsauren ab, verwandelte beide für sich in Chlorür und erhielt von jedem eine nahezu gleiche Quantität Chlorkalium.

Später entdeckte ich ein Bleisalz, $Cl O_3$, PbO, von der nämlichen Formel wie das Silbersalz; dieses ist unlöslich und gab mir ein gutes Mittel an die Hand, um die Zusammensetzung von $Cl O_4$ und ihre Spaltung bei Berührung mit Basen auszumitteln.

Ich verfuhr hierbei auf nachstehende Art: Die flüssig gemachte Unterchlorsäure wurde mit dem 30—40fachen Volum erkältetem Wasser gemengt, das Ganze in ein Gefäfs mit Wasser von 0° gestellt und alsdann tropfenweise eine ziemlich concentrirte reine Kalilösung zugesetzt. Man braucht mehr als eine Stunde, um ohngefähr 1 Grm. Unterchlorsäure genau zu sättigen, da die gegenseitige Einwirkung nur äufserst langsam vor sich geht; wenn die Flüssigkeit schwach grünlich-gelb ist, was ei-

nige Spuren von überschüssiger Säure andeutet, hält man ein. Wird die Flüssigkeit nach ½ Stunde farblos, so fügt man noch etwas Unterchlorsäure zu. Gewöhnlich scheidet sich das chlorsaure Kali in krystallinischen Blättchen ab; man setzt alsdann so viel Wasser zu, bis es gelöst ist und theilt die Flüssigkeit in 2 gleiche Theile.

Der eine wird mit neutralem salpetersaurem Bleioxyd gefällt; es entsteht ein weifslicher Niederschlag, der rasch gelb und krystallinisch wird. Er ist chlorigsaures Bleioxyd, ClO_3, PbO, das man sammelt und bestimmt.

Der andere Theil wird durch einen Ueberschufs an Salzsäure in Chlorür verwandelt und verdampft. Den Rückstand bringt man in einen tarirten Platintiegel und erhitzt bis zum Schmelzen des Chlorkaliums.

Man findet alsdann, dafs das Chlorkalium zweimal so viel Chlor entspricht, als das chlorigsaure Bleioxyd, was auch der Fall seyn mufs, da durch salpetersaures Bleioxyd nur das Chlor der chlorigen Säure gefällt wurde, d. h. die Hälfte von dem in der Auflösung enthaltenen.

Fünf Analysen gaben folgende Zahlen:

I.	Chlorigsaures Bleioxyd . .	1,495	= Cl. 0,308
	Chlorkalium	1,087	= Cl. 0,623
II.	Chlorigsaures Bleioxyd . .	2,375	= Cl. 0,491
	Chlorkalium	2,184	= Cl. 1,035
III.	Chlorigsaures Bleioxyd . .	1,103	= Cl. 0,206
	Chlorkalium	0,884	= Cl. 0,430.

Die liquide Unterchlorsäure wurde nun in mehrere Produkte geschieden, um die Identität der zu Anfang der Reaction bei + 20° und der zu Ende bei + 40° erhaltenen Flüssigkeit nachzuweisen.

I. Prod.	Chlorigs. Bleioxyd	0,470	= Cl. 0,097
	Chlorkalium	0,445	= Cl. 0,198

II. Prod. Chlorigs. Bleioxyd . . . 0,480 = Cl. 0,099
Chlorkalium . . . . . . 0,470 = Cl. 0,209.

Diese Resultate bestätigen die sinnreiche Analyse Gay-Lussac's, die mittelst eines Kugelapparates ausgeführt wurde, in den vorher durch höhere Temperatur zerlegte ClO_4 einströmte. Die Analysen von Davy führen zu der nämlichen Formel. Auch Soubeiran hatte, durch Zersetzung der Unterchlorsäure in kleinen mittelst einer Spirituslampe erhitzten Fläschchen in den erzeugten Gasen das nämliche Verhältnifs an Chlor und Sauerstoff gefunden, nämlich 2 Vol. Chlor und 4 Vol. Sauerstoff.

Es ist also die Formel ClO_4 nicht minder festgestellt, als die von ClO_5 und ClO_7; die Umsetzung in Berührung mit alkalischen Basen erklärt sich leicht durch die Formel $2\ ClO_4 + 2\ KO = ClO_5, KO + ClO_3, KO$.

In den meisten Fällen verhält sich die Untersalpetersäure gerade so.

Stadion hatte indessen eine verschiedene Zusammensetzung angenommen und das durch Einwirkung von Schwefelsäure auf chlorsaures Kali erzeugte Gas durch ClO_3 ausgedrückt.

Ich habe untersucht, ob die Abweichung dieser Resultate nicht von der verschiedenen Bereitung des *Gases herrühren* könne; ich studirte mit Sorgfalt die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Unterchlorsäure und habe dabei die Ursache des von Stadion begangenen Irrthums entdeckt.

Leitet man Unterchlorsäure in auf — 18° erkältete Schwefelsäure, so löst diese das 20fache Volum des Gases auf, mit gelber Färbung, so lange sie in der Kältemischung steht; es schwimmt ClO_4 oben auf, wenn diese im Ueberschufs ist. Wenn aber die so gesättigte Schwefelsäure aus der Kältemischung herausgenommen wird, so färbt sie sich roth, indem bei + 10 — 15° ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff in dem Verhältnifs von 2:3 entweicht; es entwickelt sich gleichzeitig nicht zersetzte ClO_4, gemengt mit einem anderen Gas ClO_3, welches

die chlorige Säure ist, deren Eigenschaften und Darstellung ich unten abhandeln werde. Untersucht man die Schwefelsäure, nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, so findet man, dafs sie Ueberchlorsäure enthält.

Es ergiebt sich hieraus, das $Cl O_4$, in Berührung mit Schwefelsäure, sich zersetzt in chlorige Säure, $Cl O_3$, in Chlor und in Sauerstoff, im Verhältnifs wie in der chlorigen Säure, und in Ueberchlorsäure: $4\ Cl O_4 = 3\ Cl O_3 + Cl O_7$.

Diese Berührung von $Cl O_4$ mit $S O_3$ in Ueberschufs findet nun in der That statt bei dem Verfahren von Stadion, der in seinem Gas bis zu 20 Procent und mehr Sauerstoff fand, was auch eine entsprechende Menge Chlor voraussetzt, d. h. ein Gemenge von chloriger Säure und ihrer unverbundenen Elemente, in einem Verhältnifs, welches die Zusammensetzung von $Cl O_4$ verdeckte.

Durch mehrere Versuche suchte ich zu ermitteln, ob die Quantität von überchlorsaurem Kali, die sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das chlorsaure Kali erzeugt, begränzt und immer in dem nämlichen Verhältnifs zugegen sey. Ich fand aber, dafs sie mit der Concentration der Säure, dem Temperaturgrad, sowie mit dem Cohäsionszustand des chlorsauren Salzes wechsele. So giebt mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnte Schwefelsäure keine Spur Ueberchlorsäure, wenn man die Temperatur unmittelbar auf 100° steigert.

Erkältete Schwefelsäure liefert $^1/_4$ ihres Gewichts an überchlorsaurem Salz: nach der Methode von Stadion erhält man $^1/_3$ und bei sehr langsamer Operation etwas mehr, jedoch niemals die Hälfte.

Es geht daraus hervor, dafs diese Methode zur Bereitung des überchlorsauren Kalis verlassen werden mufs; später werde ich zeigen, dafs man durch Erhitzen des chlorsauren Salzes eine constante Ausbeute erhält.

Einwirkung der Salzsäure auf chlorsaures Kali; Chloroxydul, Davy's *Euchlorine, Chlorochlorsäure,* $Cl_3\, O_{13} = 2\, ClO_5,\, Cl\, O_3$ — Davy macht zuerst auf die Einwirkung zwischen Salzsäure und chlorsaurem Kali aufmerksam; er glaubte dabei ein durch Vereinigung von Chlor und Unterchlorsäure erzeugtes Produkt zu finden, indem er seine Ansicht auf einen ziemlich sonderbaren Versuch stützte, der in dem Verhalten des Gases gegen Rauschgold bestand: Ein Blatt des letzteren, das sich in einem Gemenge von 1 Th. Chlor und 2 Th. Luft entzündete, entzündet sich nicht in einem Gemenge von 2 Th. Unterchlorsääre und 2 oder selbst 3 Th. Chlor; dieses Blatt entflammt sich auch nicht in dem Gas, das man durch Einwirkung von Salzsäure auf chlorsaures Kali erhält und Davy schlofs daraus: 1) dafs das Chlor auf $Cl\, O_4$ einwirke; 2) dafs daraus eine Verbindung hervorgehe, die *identisch* sey, mit der aus Salzsäure und chlorsaurem Salz gebildeten*).

In jedem Fall scheint Gay-Lussac die Arbeit von Davy in einer anderen Weise aufgefafst zu haben, denn er erwähnt, dafs er gegen Ende der Operation, bei Zersetzung des Oxyduls in seinem Kugelapparate ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff erhalten habe, das in 100 Theilen 32,5; 33,3; 33,9 Sauerstoff enthielte. Gay-Lussac fügt hinzu: Es scheint mir hiernach aufser Zweifel zu seyn, dafs das fragliche Gas eine wirkliche Verbindung von Chlor und Sauerstoff und kein Gemenge von Chlor und Chloroxyd ist, wie es Davy vermuthete**).

Die Ansicht von Gay-Lussac wurde indessen bald angegriffen: Dumas machte auf die sonderbare Zusammenziehung aufmerksam, die man annehmen müsse, um die Dichtigkeit des Gases mit der Elementarzusammensetzung in Einklang zu bringen und schied daraus, durch Einwirkung von Calomel auf das Gas, Chlor

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. I. p. 82.

**) Ebendas. T. VIII. p. 406.

ab; für die übrigen Gase fand er die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Unterchlorsäure. Er glaubte sich berechtigt, daraus zu schliefsen, dafs das von Gay-Lussac analysirte Gas ein Gemenge wäre, was indessen nicht allgemein angenommen wurde. Thenard zeigte, dafs man die Umsetzung des Chloroxyduls in Oxyd auch aus der Neigung erklären könne, welche das Wasser habe, sich damit zu verbinden, und durch die des Chlorürs (des Calomels), sich mit einem Theil des Chlors des Oxyduls zu vereinigen; Berzelius stellte die nämlichen Betrachtungen an.

Ich habe es nicht für zwecklos gehalten, neue Versuche hierüber anzustellen, um zu einer genügenden Lösung zu gelangen.

Nach zahlreichen Proben blieb ich bei der Einwirkung der Kälte, als Scheidungsmittel, stehen. An der Mündung eines Ballons, der das Gemenge von chlorsaurem Kali und Salzsäure enthielt, brachte ich eine Reihe U förmiger Röhren an, die durch Kältemischungen ungleich abgekühlt waren; ich erhielt so in der ersten, auf 0° erkälteten Vorlage Salzsäure; in der zweiten und dritten auf — 18° erkälteten Röhre eine rothe Flüssigkeit, die dem ersten Anblick nach mit der Unterchlorsäure Aehnlichkeit hat; aus der Mündung des Apparats entweicht reines Chlor.

Das rothe condensirte Liquidum verhält sich gegen Wasser und Basen wie Unterchlorsäure: die nämliche Langsamkeit in der Einwirkung, dieselbe Bildung von chlorsaurem und chlorigsaurem Salz.

Mein erster Schlufs war der von Soubeiran; ich hielt diese Verbindung für identisch mit der Unterchlorsäure; als ich aber später andere Verbindungen von Chlor mit Sauerstoff untersuchte, die, obschon verschieden in ihrer Zusammensetzung, roth, flüssig und der Unterchlorsäure ähnlich waren, so nahm ich die Analyse dieser rothen Flüssigkeit wieder auf.

Sie kommt erst bei + 32° in's Sieden; sie verpufft bei + 70° und bildet mit Kali nicht die nämlichen Verhältnisse von chlorsaurem und chlorigsaurem Salz.

Das Resultat dreier Versuche ist:

I. Chlorkalium . . .	0,879 = Cl. 0,418.		
Chlorigs. Bleioxyd . .	0,670 = Cl. 0,133 × 3 =	399.	
II. Chlorkalium . . .	0,463 = Cl. 0,219.		
Chlorigs. Bleioxyd . .	0,350 = Cl. 0,072 × 3 =	216.	
III. Chlorkalium . . .	0,945 = Cl. 0,448.		
Chlorigs. Bleioxyd . .	0,725 = Cl. 0,149 × 3 =	0,447.	

Diese Versuche zeigen, dafs sich bei der Zersetzung dieser rothen Flüssigkeit 2 mal so viel chlorsaures Salz bildet, als bei der von ClO_4; man mufs folglich hier eine neue Verbindung von Chlor und Sauerstoff annehmen, die zwischen der Chlorsäure und Unterchlorsäure liegt, aber in ihren Eigenschaften mit der letzteren völlig übereinkommt.

Man könnte sie *Chlorochlorsäure* nennen, als Gegensatz zu einer anderen Säure, die ich weiter unten als Chlorüberchlorsäure anführen werde.

Die empirische Formel dieser Säure wäre $Cl_3\ O_{13}$; durch Einwirkung von Alkalien hat man: $Cl_3\ O_{13} = 2\ ClO_5 + ClO_3$.

Man begreift nun leicht, warum Soubeiran bei Berechnung der Zusammensetzung nach Volumen, keine andere Verbindung, als die Unterchlorsäure vermuthet hat.

Chlorige Säure. ClO_3. — Die angeführten Thatsachen über die Natur der Unterchlorsäure und der Chlorochlorsäure machten die Existenz einer neuen Verbindung von Chlor und Sauerstoff, von der Formel ClO_3, sehr wahrscheinlich. Ich war glücklich genug, diese letztere Verbindung zu isoliren und mehrere einfache Methoden aufzufinden, sie in reichlicher Menge zu bereiten; ich fand ferner, wie diefs ziemlich oft bei chemischen Untersuchungen der Fall ist, dafs diese, einmal genau charakte-

risirte Verbindung sich unter vielen und scheinbar sehr verschiedenen Umständen erzeugt.

Die chlorige Säure, die sich immer durch Desoxydation der Chlorsäure bildet, ist die beständigste aller Sauerstoffverbindungen des Chlors, bei Gegenwart irgend eines des oxydirenden Agens, vorausgesetzt, dafs man die Temperaturgränzen nicht überschreitet, innerhalb welchen die Säure oder ihre Verbindungen nicht zersetzt werden.

Die Umstände, unter welchen die chlorige Säure sich erzeugt, sind interessant genug, um einige davon ausführlich mitzutheilen; ich werde alsdann sorgfältig das Verfahren beschreiben, welchem ich den Vorzug gebe und dann zu der Säure selbst und ihren Salzen übergehen.

Bildung der chlorigen Säure. — In einer früheren Abhandlung habe ich auf einige der oxydirenden Eigenschaften einer Auflösung von chlorsaurem Kali und Salpetersäure aufmerksam gemacht. Zum Verständnifs der Erscheinungen, welche diese Oxydation begleiten, mufs ich hier den Vorgang in dem einfachsten Fall aus einander setzen, wo nämlich reine Salpetersäure auf reines chlorsaures Kali einwirkt. Vollkommen reine Salpetersäure, von 1,405 spec. Gew., löst das chlorsaure Kali ohne Färbung auf, so lange man eine Temperatur von + 57° nicht überschreitet; über diesem Grad erhält man Zersetzungsprodukte der Chlorsäure, d. h. Ueberchlorsäure und chlorige Säure, welche letztere in Chlor und Sauerstoff zerfällt.

Wenn die Salpetersäure etwas salpetrige Säure enthält, so färbt sie sich, auf Zusatz von chlorsaurem Kali sogleich gelb; es erzeugt sich chlorige Säure: die nämliche Färbung tritt ein, wenn das chlorsaure Kali Chlorür oder wenn die Salpetersäure Salzsäure enthält; diese 3 letzteren, scheinbar verschiedenen Fälle, haben ein gleiches Resultat, weil sie alle 3 die Bildung von salpetriger Säure bedingen, die die Chlorsäure immer zu chloriger Säure reducirt.

Dieses allgemeine Verhalten der salpetrigen Säure zu Chlorsäure liefs vermuthen, dafs man mittelst eines Stromes von Stickoxydgas, in Salpetersäure geleitet, die chlorsaures Kali aufgelöst enthielt, sehr leicht chlorige Säure darstellen könne; diefs ist auch in der That der Fall. Erwärmt man die Salpetersäure auf + 40 — 45°, so löst sich das chlorsaure Kali ziemlich reichlich darin und das Stickoxyd verwandelt sich, in dem Maafse, als es einströmt, auf Kosten der Chlorsäure in Salpetersäure, während chlorige Säure übergeht.

Man begreift nun leicht, dafs die meisten Metalle und organischen Materien, durch ihre Einwirkung auf das Gemenge von Salpetersäure und chlorsaurem Kali zur Bildung der chlorigen Säure sich eignen. Sie besteht in einer successiven Desoxydation und Reoxydation der Salpetersäure; letzteres geht auf Kosten der Chlorsäure vor sich. Die Salpetersäure ist hierbei unerläfslich, in so fern sie das Stickoxyd in salpetrige Säure verwandelt welche die Zersetzung der Chlorsäure bewirkt, die durch überschüssige Säure frei geworden oder doch wenigstens in einem ähnlichen Zustande vorhanden ist.

Stickoxyd allein wirkt weder auf chlorsaures Kali, noch auf Chlorsäure; salpetrige Säure bewirkt sogleich die Zersetzung des einen wie des anderen.

Gegen ein Gemenge von reinem chlorsaurem Kali und Salpetersäure von 1,405 zeigen mehrere Metalle und einige organische Substanzen nachstehendes Verhalten.

Bei + 18° findet mit Zink, welches von Salpetersäure allein heftig angegriffen würde, nur eine sehr langsame Entwickelung von chloriger Säure statt; hat man vorher chlorsaures Kali zugesetzt und erwärmt auf 24°, so wird die Reaction lebhafter und es entweicht reichlich chlorige Säure. Die Röhre mufs in Wasser tauchen, damit die Temperatur nicht + 18 oder 24° übersteigt.

Wenn die Salpetersäure so verdünnt ist, dafs sie mit Zink Stickoxydul liefert, so entsteht auch nur dieses Gas und keine chlorige Säure.

Eisen verhält sich wie Zink: man mufs auf 40° erwärmen, wenn sich chlorige Säure entwickeln soll; das Eisen mufs man in ziemlich dicken Stücken nehmen.

Blei wird erst bei einer Temperatur angegriffen, die derjenigen nahe liegt, wo die chlorige Säure sich zersetzt; die Einwirkung tritt defshalb stofsweise ein, in Folge deren man Chlor und Sauerstoff, gemengt mit etwas unzersetzter chloriger Säure, erhält.

Zinn verschwindet vollkommen ohne Gasentwickelung, wenn man die Temperatur niedrig erhält; diefs rührt von der secundären Einwirkung der chlorigen Säure auf das Metall her. Erwärmt man aber auf + 40 — 45°, so erzeugt sich ziemlich reichlich chlorige Säure. Quecksilber erhält sich ganz gut in concentrirter oder verdünnter Salpetersäure, von dem Moment an, wo man chlorsaures Kali zusetzt. Man kann durch Zufügen dieses Salzes selbst der lebhaftesten Einwirkung zwischen diesem Metall und der Säure plötzlich Einhalt thun.

Eben so verhalten sich Kupfer, Silber und Wismuth, wenn man diese Metalle in etwas gröfseren Stücken nimmt; ihre Oxydation durch Salpetersäure wird im lebhaftesten Aufbrausen unterbrochen, langsamer oder hört ganz auf, wenn man etwas chlorsaures Kali hinzufügt.

Antimon, dessen Oxydation durch Salpetersäure, im Augenblick, wo man erwärmt, so rasch vor sich geht, oxydirt sich nur sehr schwierig, wenn man chlorsaures Kali zusetzt.

Alle diese Beispiele und namentlich die letzteren, zeigen uns, dafs durch Zusatz eines Oxydationsmittels die Wirkung eines anderen Oxydationsmittels gelähmt wird, was den gewöhnlichen Verwandtschaftsgesetzen ganz entgegen seyn würde, wenn man nun nicht von dem Einflufs der salpetrigen Säure bei der

Oxydation der meisten Metalle unterrichtet wäre. Die Chlorsäure zerlegt die salpetrige Säure in dem Maafse, als sie sich erzeugt; diefs ist das Hindernifs der Oxydation.

Zucker, Gummi, Stärkmehl, Dextrin, Fibrin, Albumin, Holz, Holzkohle, Muskelfleisch, thierische Gewebe, Fett, fette Säuren, Harnstoff, Citron- und Weinsäure, ätherische Oele und Harze erzeugen alle chlorige Säure mittelst Salpetersäure und chlorsaurem Kali.

Oxalsäure liefert mit chloriger Säure eine beträchtliche Menge Unterchlorsäure; sie steht in so fern den stärkeren Mineralsäuren, Salz- und Schwefelsäure, nahe, die unerachtet der Gegenwart von Salpetersäure fortfahren ClO_4 zu erzeugen.

Essigsäure zeigt eine ganz eigenthümliche Einwirkung: *sie* widersteht der Oxydation bis zu einer Temperatur, wo *die chlorige* Säure nicht mehr bestehen kann. Sie liefert alsdann, bei hinreichender Wärme, sehr viel Gas, das aus Kohlensäure und Chlor besteht.

Alkohol, in den man einen Ueberschufs von Säure und chlorsaurem Kali bringt, wirkt dagegen so heftig, dafs er sich entzündet und mit Heftigkeit herumgeworfen wird.

Ich halte es kaum für nöthig, noch zu erwähnen, dafs alle niedrigeren Metalloxyde ebenfalls chlorige Säure erzeugen können.

Darstellung der chlorigen Säure.

Man füllt einen 3 — 400 C. C. fassenden Ballon fast bis zum Halse mit einem Gemenge an von Weinsäure, chlorsaurem Kali, käuflicher Salpetersäure von 1,327 spec. Gew. und Wasser in folgenden Verhältnissen:

Weinsäure	1
Chlorsaures Kali	4
Salpetersäure	6
Wasser	8.

Man bringt zuerst die Weinsäure und das chlorsaure Kali, ohne sie zu pulvern, gemengt hinein und giefst alsdann die vor-

her mit dem Wasser vermischte Salpetersäure nach. Der übrige Apparat wird nun damit verbunden und das über Chlorcalcium getrocknete Gas in trockenen Flaschen aufgefangen oder auch in Woulf'schen Flaschen von Wasser absorbiren gelassen.

Die Reaktion tritt von selbst ein (bei + 25°), wenn man einige Augenblicke wartet; man kann sie aber ohne Gefahr beschleunigen, indem man eine einzige Kohle unter den Ballon legt. Man erwärmt alsdann, ohne die Temperatur von + 45 — 50° zu übersteigen. Die Operation ist zu Ende, wenn das Gemenge sich entfärbt. Bei dieser Reaktion ist die chlorige Säure mit Kohlensäure gemengt.

Ich ziehe diese Bereitungsweise vor, weil die Entwickelung mit ausserordentlicher Leichtigkeit geht und weil die so erhaltene chlorige Säure zu fast allen Versuchen geeignet ist, die man damit anstellen kann.

Bisweilen finden in dem Apparate Erschütterungen statt, ohne dafs sie jedoch den Charakter von heftigen Explosionen annehmen, die z. B. die Versuche mit Unterchlorsäure so gefährlich machen.

Will man kohlensäurefreie chlorige Säure darstellen, so mufs man die Weinsäure durch arsenige Säure ersetzen; die Verhältnisse sind aber alsdann abweichend. Man nimmt 15 Th. arsenige Säure und 20 Th. chlorsaures Kali, pulverisirt sie fein zusammen, mischt sie mit Wasser zu einer flüssigen Masse und setzt nun ein Gemische von 60 Th. Salpetersäure und 20 Wasser zu. Man erwärmt das Ganze in demselben Apparat und auf die nämliche Art wie vorher.

Die Salpetersäure mufs rein, frei von jeder Beimengung von Salzsäure oder Schwefelsäure seyn; man mufs anderenfalls den Ballon mehrere Stunden lang in kaltes Wasser stellen. Es erzeugt sich alsdann Unterchlorsäure, die starke Erschütterungen des Ballons verursacht, ohne ihn jedoch zu zerbrechen; nach

einigen Stunden kann man den Ballon mit dem Apparat verbinden und die Operation wie mit reiner Salpetersäure beendigen.

Befolgt man die angeführten Vorsichtsmaafsregeln streng, so geht der Versuch sehr einfach, wie eine Chlor- oder Kohlensäureentwickelung vor sich. Man mufs sich indessen doch gegen Erschütterungen verwahren, welche den Bruch einer Woulf-schen Flasche zur Folge haben; dieser Zufall ereignete sich während 2½ Monaten nur 2 Mal, wo ein oder auch mehrere Apparate jeden Tag von Morgen bis Abend im Gange waren. Man schützt sich am leichtesten, wenn man den Apparat mit doppelt zusammengelegter Leinwand bedeckt, wodurch ausserdem das Gas vor der raschen Lichteinwirkung verwahrt wird.

Die angegebenen Verhältnisse, die nur in Folge zahlreicher Versuche gefunden wurden, mufs man genau einhalten, wenn man nicht einige Gefahr laufen will.

Eigenschaften der chlorigen Säure. — Die chlorige Säure ist ein ziemlich dunkel grünlich gelbes Gas, von stark die Lungen irritirendem Geruch, ähnlich der Unterchlorsäure. Sie entfärbt Lackmuspapier und Indigauflösung. In einem Kältegemisch von Eis und Kochsalz wird sie nicht liquid. Tröpfchen von condensirter Flüssigkeit, die ich in 2 Operationen erhielt, rührten von etwas Unterchlorsäure her, welche bei den angegebenen Methoden immer das Gas begleitet, die sich aber nicht erzeugt, wenn man ein chlorigsaures Salz mittelst einer Säure zerlegt.

Die wässerige Auflösung hat einen ätzenden Geschmack; sie ist grün, wenn sie nur wenig Gas enthält, dunkel goldgelb, wenn das Wasser das 5 — 6fache Volum davon absorbirt hat, was die Gränze seiner Löslichkeit zu seyn scheint. Bei + 20° färbt diese Auflösung die Haut nach einigen Augenblicken gelb.

Einige Gasblasen reichen hin, um ein Litre Wasser zu färben; es ist diefs ein Färbevermögen, welches nur mit dem von löslichen chromsauren Salzen verglichen werden kann.

Es war unmöglich, dieses Gas mittelst des Kugelapparats zu analysiren, den Gay-Lussac so sinnreich zur Analyse der Unterchlorsäure benutzt hat.

Die chlorige Säure verwandelt sich in diesem Apparat in Chlor, Sauerstoff und in Ueberchlorsäure; letztere widersteht der Rothglühhitze in einer 40 Centimeter langen Glasröhre.

Die Bestimmung der Elemente geschieht aber ohne Mühe mittelst einer kleinen, mit metallischem Kupfer gefüllten und vorher gewogenen Glasröhre. Das gut getrocknete Gas wird in die auf eine Länge von 7—8 Centim. erhitzte Röhre geleitet.

Das Mittel von 3 Analysen gab 60,15 pCt. Chlor. Die Rechnung verlangt 59,65 pCt., wenn man annimmt, dafs das Gas aus 1 Aeq. Chlor und 3 Aeq. Sauerstoff bestehe.

Das völlig trockne Gas hat ein spec. Gew. = 2,646, im Mittel von 2 übereinstimmenden Versuchen. Diese Dichtigkeit führt zu einer Condension von 2 Vol. Chlor und 3 Vol. Sauerstoff zu 3 Vol. der gasförmigen Säure.

Die chlorige Säure verpufft im trockenen Zustande in Berührung mit den meisten Metalloiden, Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor und Arsen; Jod absorbirt sie, indem ein Gemenge von Chlorjod und Jodsäure entsteht; die letztere ist vollkommen weifs, perlmutterglänzend, ohne dafs sie aber durch Wiederauflösen und langsames Verdampfen über Schwefelsäure zum Krystallisiren zu bringen war.

Brom verhält sich indifferent; Metalle, wie Kupfer, Blei, Zinn, Antimon, Silber, Zinn und Eisenfeile kann man Stundenlange in dem Gase lassen ohne Veränderung. Das Quecksilber macht hiervon eine Ausnahme, es absorbirt das Gas bei gewöhnlicher Temperatur ohne Rückstand,

Aetzender Baryt und Kalk absorbiren das chlorigsaure Gas nur äusserst langsam. Silberoxyd bringt augenblicklich eine Zersetzung desselben hervor, aber Bleioxyd, Kupfer- und Quecksilberoxydul wirken langsamer.

Die wässrige Auflösung der chlorigen Säure verhält sich verschieden gegen die Metalle: mit Quecksilber entstehen Oxychlorüre, mit Kupfer ein Gemenge von chlorsaurem Salz und Chlorür. Zink und Blei bilden zuerst Chlorüre und chlorigsaure Salze, bei überschüssiger Säure aber findet man, da sie in Chlorsäure übergeht, endlich nur chlorsaures Salz und Chlorür.

Antimon wird nicht angegriffen, wie lange auch die Berührung dauert: es steht in dieser Hinsicht neben dem Gold und Platin und noch mehreren Metallen, die es in ihren Affinitätsverhältnissen gewöhnlich übertrifft.

Die Oxyde der den 4 letzten Gruppen angehörenden Metalle bilden mit wässriger chloriger Säure kein chlorigsaures Salz; sie bilden bald Oxychlorüre, wenn man die niedrigeren Oxyde nimmt, bald Gemenge von Chlorüren und chlorigsauren Salzen.

Kali, Natron und Baryt bedürfen wenigstens einer Stunde, um sich mit der wässrigen Säure zu verbinden: sie stellen alsdann bestimmte Salze dar, aus denen man alle chlorigsauren Verbindungen darstellen kann, die später beschrieben werden.

Die wässrige chlorige Säure wirkt nicht auf die Salzlösungen der Alkali- und Erdmetalle; ebenso wenig auf die der Salze von Zink, auf Quecksilberchlorür und — chlorid.

Zinnchlorür wird in Chlorid verwandelt; salpetersaures Manganoxydul, so wie Manganchlorür bilden langsam Superoxyd, ebenso essigsaures Bleioxyd. Basisch essigsaures Bleioxyd giebt sogleich Superoxyd. Eisenoxydulsalze gehen rasch in Eisenoxydsalze über. Salpetersaures, essigsaures, schwefelsaures Kupferoxyd und Kupferchlorid werden grün, ohne andere sichtbare Reactionen.

Auf Gold und Platinsalze findet keine Einwirkung statt.

Chlorigsaures Kali. — Läfst man wässrige chlorige Säure auf Aetzkali einwirken, so wird die Flüssigkeit bei überschüssiger Säure stark roth, concentrirt man sie in diesem Zustand,

so entweicht die überschüssige Säure und es bleibt neutrales chlorigsaures Kali, es scheint demnach, dafs sich zuerst saures Salz bildet; die rothe Farbe verschwindet beim Verdampfen. Setzt man chlorige Säure nach und nach zu überschüssigem Kali, so bedarf es einer vollen Stunde, damit die Säure wirklich ein Salz bilde. Obschon die Flüssigkeit sich fast unmittelbar entfärbt, so findet man bei Untersuchung der Reactionen, dafs sich noch kein chlorigsaures Salz gebildet hat. So giebt salpetersaures Bleioxyd, — statt eines Niederschlags von chlorigsaurem Salz, einen gelblich weifsen, sehr rasch in braunes Oxyd übergehenden Niederschlag.

Bei überschüssiger Säure oder auch wenn man sie nach und nach zusetzt, bis die Flüssigkeit schwach gefärbt bleibt, hat man in der Flüssigkeit chlorigsaures Kali, das sich beim Verdampfen immer partiell in chlorsaures Salz und in Chlorür zersetzt: $3\ (Cl\,O_3,\ K\,O) = Cl\,K + 2\ (Cl\,O_5,\ K\,O)$.

Die Umsetzung in chlorsaures Salz ist vollständig, wenn man langsam im leeren Raum oder auch über Schwefelsäure verdampft; aber bei raschem Feuer bis zur völligen Trockne abgedampft, entsteht nur wenig Chlorür; bei + 160° verwandelt sich das trockne chlorigsaure Salz in chlorsaures und in Chlorür; es entsteht im Moment dieser Umsetzung eine deutliche grünlich gelbe Farbe. — Das chlorigsaure Kali ist zerfliefslich. Es wurde nicht analysirt.

Chlorigsaures Natron. — Es bietet dieselben Eigenthümlichkeiten dar, wie das chlorigsaure Kali; nur wiedersteht es einer höheren Temperatur, insofern es erst bei + 250° vollkommen zersetzt wird. Es färbt sich ebenfalls im Zersetzungsmoment und schmilzt kurz vorher. Es ist zerfliefslich.

Chlorigsaurer Baryt. — Aetzbaryt verbindet sich mit chloriger Säure zu einem leicht löslichen Salze. Die Verbindung geht nur langsam vor sich; man erhält das Salz fast frei von Chlorür, wenn man rasch bis zum Salzhäutchen verdampft und

es dann in den leeren Raum bringt. Bei langsamer Verdunstung erhält man zuerst Krystalle von chlorsaurem Salz, die Mutterlaugen setzen aber alsdann viel unzersetztes chlorigsaures Salz ab.

Der chlorigsaure Baryt zersetzt sich bei 235°. Bei der Analyse wurde er mittelst verdünnter Schwefelsäure in schwefelsaures Salz umgewandelt. Zwei Versuche gaben 85,07 bis 85,26 pCt. schwefelsauren Baryt; die Rechnung nach der Formel $Cl\,O_3$, $Ba\,O$, verlangt 85,82 pCt.

Chlorigsaurer Strontian. — Man erhält dieses Salz wie das vorhergehende; es zersetzt sich weniger leicht bei langsamer Verdampfung, ist zerfliefslich und zersetzt sich bei 208° in chlorsaures Salz und in Chlorür. Zwei Versuche gaben 82,34 und 82,09 pCt., schwefelsauren Strontian. Die Rechnung nach der Formel $Cl\,O_3$, $Sr\,O$ verlangt 82,65 pCt.

Kohlensaures Kali, Natron, Baryt, Strontian und Kalk werden von chloriger Säure nicht zersetzt.

Chlorigsaures Bleioxyd. — Sättigt man die mittelst Weinsäure, chlorsaurem Kali und Salpetersäure bereitete chlorige Säure mit Aetzkali, so enthält die Flüssigkeit *eine beträchtliche* Menge kohlensaures Kali, von der gleichzeitig mit der chlorigen Säure sich bildenden Kohlensäure herrührend. Man kann diese Kohlensäure mittelst Baryt entfernen oder auch unmittelbar die wässrige chlorige Säure mit Baryt sättigen; man scheidet auf diese Art den Kohlensauren Baryt von dem gelösten chlorigsauren Baryt ab. Versetzt man alsdann dieses letztere Salz mit einer ganz neutralen Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von schön schwefelgelben Blättchen, welche chlorigsaures Bleioxyd sind. Es ist zweckmäfsig, wenn man chlorigsauren Baryt mit einem grofsen Ueberschufs an chloriger Säure und keinen Ueberschufs von salpetersaurem Bleioxyd nimmt, worin das chlorigsaure Salz etwas löslich ist.

Das niedergefallene Bleisalz wird auf einem Filter gesammelt und mit destillirtem Wasser gewaschen.

Zwei Liter einer mit chloriger Säure (mittelst Weinsäure erhalten) gesättigten Lösung geben auf diese Art 60—70 Grm. sehr reines chlorigsaures Bleioxyd.

Fünf Analysen gaben an schwefelsaurem Bleioxyd: 88,77 — 88,56 — 88,75 — 88,80 — 88,90. Die vierte Analyse wurde mit einem aus $Cl\,O_4$, die fünfte mit aus $2\ Cl\,O_5$, $Cl\,O_3$ bereiteten Salz angestellt. Die Rechnung verlangt 88,70 pCt. schwefelsaures Bleioxyd.

Das chlorigsaure Bleioxyd zersetzt sich bei 126° mit einer Art Explosion. Behandelt man es mit Schwefelwasserstoff, so schwärzt es sich zuerst, aber bald wird das Schwefelblei weifs, indem es in schwefelsaures Salz übergeht.

Das chlorigsaure Bleioxyd wird nur schwierig durch Säuren zersetzt; mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure entwickelt indessen daraus leicht chlorige Säure, namentlich beim Erwärmen auf 40—50°. Diese Methode verdient vor allen andern den Vorzug, um reine Säure zu bereiten; man nimmt hierzu einen kleinen Woulf'schen Apparat, macht aus dem chlorigsauren Salz und der Säure einen Teig und bringt letzteren in den Ballon; später setzt man mittelst einer S förmig gebogenen Röhre neue Säure hinzu; in dem Ballon bleibt nur schwefelsaures Bleioxyd und etwas von der Schwefelsäure zurückgehaltene chlorige Säure, die man nicht ohne Anwendung einer zur Zersetzung hinreichenden Temperatur austreiben kann. Es erzeugt sich weder Chlorsäure noch Ueberchlorsäure, das Gas ist so rein, wie die Kohlensäure von einem kohlensauren Salze.

Chlorigsaures Silberoxyd. — Das chlorigsaure Silberoxyd erhält man, ähnlich dem Bleisalz, durch doppelte Zersetzung eines chlorigsauren Alkalis mit salpetersaurem Silberoxyd, das chlorigsaure Alkali mufs aber hierzu einen Ueberschufs der Base

enthalten, weil sonst die chlorige Säure, die alle löslichen Silbersalze in chlorsaures Salz und in Chlorür verwandelt, hier die nämliche Zersetzung bewirkt; diese ist alsdann nicht begränzt, sondern geht stets weiter, insofern die aus der überschüssigen chlorigen Säure gebildete Chlorsäure wieder chlorige Säure frei macht, aus der eine neue Quantität chlorsaures Salz und Chlorür entsteht, bis die Zersetzung nach und nach vollkommen ist.

Nimmt man überschüssiges Alkali, so ist das niedergefallene chlorigsaure Silberoxyd mit Silberoxyd gemengt; da aber ersteres in siedendem Wasser löslich ist, so erhitzt man nur den Niederschlag zum Sieden und filtrirt, wo man beim Erkalten gelbe Schuppen von reinem chlorigsauren Salz erhält.

Das ganz neutrale chlorigsaure Silberoxyd zersetzt sich nicht beim Kochen; trocknet man es bei 105°, so explodirt es; mit Schwefelblumen gemengt und mit einem Glasstabe umgerührt, tritt Entzündung des Schwefels ein; das Bleisalz verhält sich ebenso.

Das chlorigsaure Silberoxyd wurde durch Umwandlung in Chlorür mittelst verdünnter Salzsäure analysirt; mit concentrirter Säure entsteht eine wirkliche Explosion.

Die Rechnung verlangt 81,77 pCt. Chlorsilber; in 2 Versuchen wurde 81,42 und 81,40 pCt. gefunden.

Chlorigsaures Quecksilberoxyd versuchte ich vergeblich darzustellen. Das chlorigsaure Kali verhält sich zu Quecksilberchlorid-Lösung wie reines Kali; es entwickelt sich chlorige Säure. Das chlorigsaure Silberoxyd liefert ebenfalls Chlorür, chlorige Säure und Quecksilberoxyd; die chlorige Säure erzeugt alsdann mit dem überschüssigen chlorigsauren Salz chlorsaures.

Mangansalze geben mit einem chlorigsauren Alkali Superoxyd; die Eisensalze werden ebenfalls höher oxydirt. Kupfersalze werden grün; Kupferchlorid wird in Contact mit chlorigsaurem Silberoxyd grün, indem ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht; es entweicht aber fortwährend chlorige Säure.

Man kann ohne Zweifel leicht die chlorigsauren Salze von Kalk, Zinkoxyd und Manganoxydul darstellen; ich habe aber die Untersuchung dieser Salze unterlassen.

Die chlorigsauren Verbindungen sind ziemlich schwer zu unterscheiden von einem Gemenge von chlorsaurem Salz und Chlorür, das durch Einwirkung einer starken Säure in der That ein Gemenge von Chlor und Chlorochlorsäure entwickelt: letztere Säure stimmt nun fast in ihrem ganzen Verhalten mit der chlorigen Säure überein. Mit dem 8—10fachen Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht auf ein Gemenge von chlorsaurem Salz und Chlorür, während sich aus einem chlorigsauren Salz immer reine chlorige Säure entwickelt.

Die Unterchlorsäure unterscheidet sich von der chlorigen Säure durch die Bildung von chlorsaurem Salz, bei Gegenwart von Basen.

Die Chlorochlorsäure unterscheidet sich durch das Verhältnifs an gebildetem chlorsauren Salz, welches doppelt so grofs ist, und die geringere Menge von chlorigsaurem Salz. Die Auflösungen der drei Verbindungen lassen sich nur durch die Analyse erkennen; entwickelt man aber das Gas daraus so lassen sich die Unterchlor- und Chlorochlor-Säure durch die heftige Explosion, so wie durch die völlige Zerlegung in ihre Elemente, Chlor und Sauerstoff, von der chlorigen Säure unterscheiden, die sich unter denselben Umständen mit leichter Erschütterung zersetzt, wobei immer Ueberchlorsäure entsteht.

Von Chlor und von unterchloriger Säure unterscheiden sich ferner diese drei Verbindungen 1) durch ihren Geruch und ihre Farbe; 2) durch ihre Bleichkraft, die bei Gegenwart einer Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure noch wirksam ist und die fortfährt, Indig zu entfärben, wie viel arsenige Säure man auch zusetzen mag.

Einwirkungen des Lichts auf die Sauerstoffverbindungen des Chlors. — Setzt man wässrige Auflösungen von chloriger

Säure, Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure dem direkten Sonnenlicht aus, so gehen diese Säuren in einigen Stunden unter Entwickelung von etwas Chlor und Sauerstoff in Chlorsäure über. Im zerstreuten Licht erleiden diese Auflösungen die nämliche Umsetzung, allein erst nach mehreren Monaten vollständig.

Schliefst man die nämlichen Säuren in vollkommen trockne Flaschen ein und setzt sie dem Sonnenlicht aus, so verwandeln sie sich in Ueberchlorsäure, Chlor und Sauerstoff. Die Ueberchlorsäure setzt sich an den Wänden der Flasche in deutlichen Krystallen ab. Diese Umwandlung ist besonders leicht mit chloriger Säure wahrzunehmen, die man in grofser Menge, ohne Gefahr vor Explosionen bereiten kann. Im zerstreuten Licht geht dieselbe Zersetzung, aber langsamer vor sich; modificirt man die Einwirkung des Lichts, indem man die mit trocknem chlorigsaurem Gas gefüllte Flasche unter eine Glocke mit Wasser bringt, das man fortwährend unter + 20° erhält, so bekommt man statt Ueberchlorsäure eine röthlichbraune Flüssigkeit, die an den Wänden der Flasche herabfliefst.

Diese Flüssigkeit verwandelt sich in einigen Tagen, selbst im Dunkeln, in Ueberchlorsäure, sie ist eine eigenthümliche Verbindung von Chlor und Sauerstoff. In der Wärme verpufft sie nicht, obwohl sie sich zersetzt; ihre Bildung zeigt, dafs sie einen höheren Siedpunkt hat, als die Unterchlorsäure und auch als die Chlorochlorsäure.

An feuchter Luft raucht sie so stark, dafs man durch einige Tropfen einen eben befeuchteten Saal ganz mit Nebel erfüllen kann.

Die Zusammensetzung dieses Produkts wird durch 2 Aeq. Ueberchlorsäure und 1 Aeq. chloriger Säure ausgedrückt; mit Kalilauge in Berührung spaltet sie sich in überchlorsaures und in chlorigsaures Kali: $2\ Cl\,O_7 + Cl\,O_3$. Diese Zersetzung läfst sich sehr einfach zur Analyse benützen.

Eine Flasche von 2 Litre Inhalt wird mit ganz trocknem

chlorigsaurem Gas gefüllt und so ins Wasser gestellt, dafs die Sonnenstrahlen darauf fallen können (die Strahlen der Morgensonne sind wirksamer, als die der Mittagssonne). Man vermeidet sorgfältig die Erwärmung des Wassers, bringt alsdann die Flasche, wenn sich viel der rothen Flüssigkeit gebildet hat, in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz. Die rothe Flüssigkeit wird in der Kälte nicht fest, ihre Tension wird aber geringer; man leitet nun in die erkältete Flasche trockne kohlensäurefreie Luft und sättigt nach und nach die rothe Flüssigkeit, welche ich Chlorüberchlorsäure nennen will, mit Kali. Der Zusatz des letzteren wird vorsichtig fortgesetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch bleibt und nicht mehr bleicht.

Es bildet sich überchlorsaures und chlorigsaures Kali; letzteres ist aber löslich in Alkohol von 38 Grad, während ersteres darin unlöslich ist. Man trennt nun mittelst Alkohol beide Salze, und glüht jedes für sich in einem Platintiegel. Dem chlorigsauren Salz setzt man am besten etwas Salzsäure zu.

In drei Versuchen fand ich auf diese Weise, dafs die Quantität des Chlorürs aus dem überchlorsauren Salz doppelt so grofs ist, als die aus chlorigsaurem Salze.

Bei zu langer Einwirkung des Lichts verschwindet die Chlorüberchlorsäure und wird durch Ueberchlorsäure ersetzt.

Die Unterchlorsäure erleidet die nämliche Umwandlung, aber viel langsamer.

Zum genauen Verschlufs der Flaschen kann man die Stopfer mit Talg bestreichen; man darf aber alsdann die so behandelten Korke nicht mit der Chlorüberchlorsäure in Berührung bringen, weil diese mit dem Talg einen schwarzen explosibeln Körper erzeugt, welcher die Flaschen beim Oeffnen zertrümmert. Wenn man die Bildung dieses Körpers bemerkt, mufs man den Hals der Flasche in siedendes Wasser tauchen und sich entfernen; bisweilen zerspringt die Flasche, gewöhn-

lich aber löst sich der Stopfer und der schwarze Körper zersetzt sich.

Das merkwürdige Verhalten der Chlorüberchlorsäure führte mich zum Verständnifs der Natur einer sehr interessanten Erscheinung, die ich zuerst an einer wässrigen Auflösung von chloriger Säure beobachtet habe, die sich aber auch an der Auflösung von Unterchlor- und Chlorochlor-Säure darbietet. Giefst man nämlich in einen 8—10 Litre fassenden Ballon etwas Wasser und schüttelt, so dafs sich die Luft innerhalb mit Feuchtigkeit sättigt, und bringt nun einige Grammen einer wässrigen Lösung von chloriger Säure hinzu, die wenigstens ihr gleiches Volum Gas enthält, so sieht man sogleich am Boden des Ballons sehr dichte, weifse Dämpfe entstehen, die sich unmerklich erheben, das ganze Gefäfs anfüllen und endlich hinaustreten; man bekömmt so mittelst einiger Blasen eines fremden Gases, die sich in einem verhältnifsmäfsig enorm grofsen Raum verbreiten, das Bild eines dichten Nebels, obwohl das Gas, im Moment, wo es hineingebracht ist, schon mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Diese Erscheinung dauert ohngefähr ½ Stunde; sie tritt auch eben so gut wie in gewöhnlicher Luft, in einer Atmosphäre von Wasserstoff, Kohlensäure- oder Sauerstoffgas ein.

Die feste Ueberchlorsäure stöfst zwar an der Luft auch einige Dämpfe aus, diefs würde aber zur Erklärung dieses Nebels nicht hinreichen. Die Ursache liegt gewifs in der Chlorüberchlorsäure, die hier nur das Uebergangsglied bildet, die sich aber nach und nach erzeugt und so die Dauer des Phänomens unterhält.

Diese Thatsache giebt ferner ein Beispiel ab, von dem physischen Einflufs, den eine unendlich kleine Quantität von Materie ausüben kann, so wie von der thätigen Intervention gewisser Produkte, die an und für sich nur eine in der Dauer unmefsbare, oft kaum beobachtbare Existenz haben.

Die Chlorsäure verwandelt sich, bei gewöhnlicher Temperatur, eben so wie die vorhergehenden Säuren, in Ueberchlorsäure. Diese Umsetzung war, bei 50 Grm. sehr concentrirter Säure, unter einer Glasglocke über Schwefelsäure, in zwei Monaten vollkommen. Die Glocke bedeckte sich wiederholt mit sehr feinen weifsen Krystallen von Ueberchlorsäure.

Zersetzung des überchlorsauren und chlorsauren Kalis in der Wärme. — Döbereiner vermuthete, dafs sich bei der Zersetzung des überchlorsauren Kalis eine eigenthümliche Verbindung bilde; als ich die chlorigsauren Salze entdeckte, so wie ihre eigenthümliche Beständigkeit bei Gegenwart der stärksten Oxydationsmittel, glaubte ich, dafs das überchlorsaure Salz bei seiner Zersetzung den Zustand des chlorigsauren durchlaufe und wurde anfangs auch in dieser Ansicht bestärkt, als ich chlorigsaures Gas, bei Behandlung von geschmolzenem überchlorsaurem Kali mit Schwefelsäure, erhielt. Bei der späteren sorgfältigen Ausmittelung der Temperatur, bei der die hauptsächlichsten chlorigsauren Salze sich zersetzen, fand ich, dafs sie weit unter der liegt, bei der die chlorsauren Salze selbst sich zerlegen. Ich untersuchte nun von Neuem das Produkt der Schmelzung des überchlorsauren Kalis, nachdem es eine theilweise Zersetzung erlitten hatte, und fand bald, dafs sich dabei wieder chlorsaures Kali erzeuge, welches ich in Krystallen abschied, die durch Schwefelsäure roth gefärbt wurden. Ich habe kaum nöthig zu erwähnen, dafs das überchlorsaure Salz vorher untersucht und mit grofser Sorgfalt bereitet war. — Die chlorige Säure, die ich mit Schwefelsäure zu erhalten glaubte, rührte von der Gegenwart von Chlorür her, dessen Säure mit der Chlorsäure zur Entstehung von Chlorochlorsäure Veranlassung gab.

Das überchlorsaure Kali verwandelt sich also, bevor es sich vollständig zersetzt, wieder in chlorsaures Salz.

Dieser Versuch brachte mich auf die Vermuthung, dafs man bisher zur Gewinnung der gröfst möglichen Menge von über-

chlorsaurem Kali zuviel Sauerstoff aus dem chlorsauren Salz ausgetrieben habe. Die von Serullas angegebenen Kennzeichen werden untreu, da das überchlorsaure Salz bis zur völligen Zersetzung von chlorsaurem begleitet ist. Ich fand, dafs man 50—53 pCt. überchlorsaures Kali erhalten könne statt 44, wie Serullas oder 45, wie Liebig angiebt. Es genügt, 9½ Litre Sauerstoff zu entwickeln, statt 13.

Betrachtet man das chlorsaure Kali als eine Verbindung von überchlorsaurem und chlorigsaurem Salz, 2 ($Cl\,O_5$, K O) = $Cl\,O_7$, K O + $Cl\,O_3$, K O, und nimmt an, dafs nur das chlorigsaure Salz allein sich beim ersten Erwärmen zersetze, so müfste man 56 pCt. überchlorsaures Salz erhalten; die gefundene Quantität ist hiervon nicht sehr verschieden.

Constitution der Sauerstoff-Verbindungen des Chlors. — Drückt man die untersuchten Verbindungen durch die einfachste Formel aus, so hat man folgende Reihe:

Chlorige Säure	$Cl\,O_3$
Unterchlorsäure	$Cl\,O_4$
Chlorochlorsäure	$Cl_3\,O_{13}$
Chlorsäure	$Cl\,O_5$
Chlorüberchlorsäure	$Cl_3\,O_{17}$
Ueberchlorsäure	$Cl\,O_7$

Es fällt aber sogleich auf, dafs zwei dieser Verbindungen von dem gewöhnlicken Gesetz der chemischen Proportionen ganz abweichen. $Cl_3\,O_{13}$ und $Cl_3\,O_{17}$ sind ganz neue Zahlenverhältnisse, die man ohne reifliche Prüfung nicht neben die einfachen Zahlen der Mineralchemie stellen kann. Dieses Verhältnifs zwischen Chlor und Sauerstoff bietet aufserdem die Unannehmlichkeit dar, dafs man die ihnen angehörenden Reactionen, wodurch sie den anderen Sauerstoffverbindungen des Chlors nahe stehen, nicht leicht übersehen kann.

Ich habe diese Anomalien zu verwischen gesucht, insofern ich in den Reactionen dieser neuen Säuren selbst, das Mittel

hierzu fand. Die Principien, die mich leiteten, scheinen nicht nur auf die Sauerstoffverbindungen des Chlors anwendbar, sondern auch auf die Verbindungen des Sauerstoffs mit den wichtigsten anderen Metalloiden.

Der erste leicht festzustellende Punkt ist die Anwendung des von Proust für die complexen Oxyde, die salinischen Oxyde nach Dumas, entwickelten Princips auf die Sauerstoffverbindungen des Chlors, indem man sie alle als Verbindungen der Sauerstoffärmern $Cl\,O_3$ mit der Sauerstoffreichsten $Cl\,O_7$ darstellt; man hätte so:

$Cl\,O_3$ . . . . Chlorige Säure
$C\,O_7$ . . . . Ueberchlorsäure
$Cl\,O_3 + Cl\,O_7 = 2\,Cl\,O_5$ . . . Chlorsäure
$2\,Cl\,O_3 + Cl\,O_7 = Cl_3\,O_{13}$ . . Chlorochlorsäure
$3\,Cl\,O_3 + Cl\,O_7 = 4\,Cl\,O_4$ . . . Unterchlorsäure
$Cl\,O_3 + 2\,Cl\,O_7 = Cl_3\,O_{17}$ . . . Chlorüberchlorsäure.

Man darf nicht vergessen, dafs diese Darstellungsweise der Säuren des Chlors in Einklang mit ihren Hauptreactionen steht und sogleich an ihre Eigenschaften erinnert.

Die Bildung des überchlorsauren Kalis war eine bis jetzt nicht erklärte Thatsache; sie geht auf Kosten des chlorsauren Salzes vor sich unter dem Einflufs der Wärme oder der Elektricität, in Berührung mit starken Säuren, wie Schwefelsäure, mit einem Wort unter Umständen, die am wenigsten zu einer höheren Oxydation des Chlors sich eignen. Die Bildung des überchlorsauren Salzes geht einfach durch Zerfallen vor sich.

Ohne die innere Anordnung der Elemente zusammengesetzter Körper geradezu feststellen zu wollen, wird man doch darin immer gewisse Neigungen zu bestimmten Zersetzungen finden, welche allgemeine Beziehungen zwischen sehr vielen und sehr verschiedenen Verbindungen festsetzen lassen.

Die Umsetzung der Chlorochlorsäure, Chlorüberchlorsäure und der Unterchlorsäure knüpft sich ebenfalls an das merkwür-

dige Verhalten dieser Verbindungen, sey es in Berührung mit Säuren oder mit Basen.

In allen diesen Verbindungen bilden die chlorige Säure und die Ueberchlorsäure, im freien oder gebundenen Zustande, zwei Glieder, von denen die anderen Säuren ausgehen oder an die sie sich anknüpfen.

Es gelingt indessen noch eine einfachere Darstellung, wenn man die Gruppirungen zu Hülfe nimmt, deren Princip uns Regnault in seiner Arbeit über die Aether kennen gelehrt hat.

Regnault hat den vollständigsten Beweis geliefert von der Stabilität derselben Molekül-Anzahl und den Modificationen, welche sie zu erleiden fähig ist, bei Mitwirkung verschiedener Elemente. Die Entdeckung der Chlorschwefelsäure, $SO_2\ Cl$, der Jodschwefelsäure, $SO_2\ J$, haben ebenfalls gezeigt, dafs die Gruppirungen der unorganischen Chemie ebenso bleibend sind und sich ebenso modificiren lassen.

Alle diese Thatsachen finden ihre Anwendung in den Sauerstoffverbindungen des Chlors; sie drücken ihnen den Character der Einfachheit und Allgemeinheit auf. Die Ueberchlorsäure, als einzige Gruppirung des Chlors und Sauerstoffs, *modificirt sich* durch Hinzutritt von 1 Aeq. Chlor an die Stelle eines Aeq. Sauerstoff; man erhält alsdann chlorige Säure, $Cl\,O_6,\ Cl = 2\ Cl\,O_3$, und die ganze Reihe der Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff stellt sich dar, als Verbindungen mehrerer Moleküle Ueberchlorsäure, woran die einen durch die Gegenwart von den Sauerstoff ersetzendem Chlor modificirt sind, während die anderen unverändert bleiben.

Die complexen Moleküle setzen sich bei ihren Reactionen um, die einfachen Moleküle modificiren und verbinden sich untereinander: diefs ist summarisch die Geschichte aller Sauerstoffverbindungen des Chlors.

Ersetzt man 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Schwefel, so

hat man unterschweflige Säure, SO_2S; durch Verbindung beider Säuren entstehen alsdann:

$SO_3 + SO_2S = S_3O_5$ Säure von Langlois,
$2\,SO_3 + 7\,SO_2S = 4\,S_4O_5$ Säure von Fordos und Gelis,
$2\,SO_3 + SO_2S = 4\,SO_2$ Schweflige Säure,
$6\,SO_3 + SO_2S = 4\,S_2O_5$ Unterschwefelsäure,
SO_2Cl . . . . Chlorschwefelsäure,
SO_2S . . . . Jodschwefelsäure,
$SO_3 + SO_2Cl$ . . . von H. Rose entdeckte Verbind.

Die Salpetersäure, NO_5 ist die primitive Verbindung der Säuren des Stickstoffs; um aber darin den Stickstoff durch Sauerstoff zu ersetzen, mufs man ersterem einen aequivalenten Werth von 3 Aeq. Sauerstoff ($N = O_3$) geben; man hat alsdann folgende Reihe.

NO_5 Salpetersäure,
$NO_2N = 2\,NO$ Stickoxydul,
$NO_5 + NO = 2\,NO_3$ salpetrige Säure,
$NO_5 + 3\,NO = 4\,NO_2$ Stickoxyd,
$3\,NO_5 + NO = 4\,NO_4$ Untersalpetersäure.

Wenn diese Prinzipien richtig sind, so darf man die Entdeckung mehrerer neuer Verbindungen des Schwefels, Chlors und Stickstoffs mit Sauerstoff erwarten; es werden alsdann auch andere Metalloide in die Ueberchlor- und Salpetersäure eintreten können.

(Annal. de Chim. et de Phys. III. S. T. VII. pag. 298.)

Analyse des Sphen;

von Prof. Joh. Nep. *Fuchs* in München.

Vom Sphen sind drei Analysen bekannt, zwei von Klaproth, die sehr von einander abweichen, und eine von Cordier,

welche auch mit keiner von jenen ganz übereinstimmt; wefshalb man keiner volles Vertrauen schenken kann. Ein Grund dieser Abweichungen mag darin liegen, dafs Titansäure und Kieselerde nicht leicht vollkommen zu scheiden sind; es ist aber auch möglich, ja sogar wahrscheinlich, dafs nicht Alles, was zum Sphen gerechnet wird, gleiche Zusammensetzung habe und mithin nicht Alles, was man Sphen oder auch Titanit nennt, Einer Species angehöre.

Von H. Rose haben wir, wie Rammelsberg in seinem vortrefflichen Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie berichtet, eine neue Untersuchung des Minerals zu erwarten; vorläufig hält es dieser ausgezeichnete Analytiker, dem wir besonders über das Titan so viel Belehrung verdanken, für wahrscheinlich, dafs der Sphen nach folgender Formel zusammengesetzt sey:

$$CaO, 3\ TiO_2 + CaO, 2\ SiO_3.$$

Procentgehalt danach:

Titansäure	44,73
Kieselerde	34,19
Kalk	21,08
	100,00.

Die Resultate, welche ich unlängst bei Analysirung des gelben und vollkommen durchsichtigen Sphen vom Schwarzenstein im Zillerthal erhielt, dessen spec. Gewicht ich = 3,44 fand, weichen nicht sehr von dieser Formel ab, und ich mache sie blofs des neuen Weges halber, auf welchem ich dazu gelangt bin, bekannt, der vielleicht auch bei Untersuchung anderer titanhaltiger Körper, z. B. des *Aeschinits*, mit Vortheil eingeschlagen werden könnte. Er ist mutatis mutandis derselbe, welchen ich bei Bestimmung des Eisengehalts der Eisenerze wählte, indem ich sie mit Salzsäure und regulinischem Kupfer kochte. (S. Journ. für praktische Chemie von Erdmann und Marchand — Jhrg.

1839. Bd. 17. S. 160.) Was mich aber besonders bestimmte, dieses Verfahren beim Sphen in Anwendung zu bringen, war eine etwas später gemachte Beobachtung bei titanhaltigen Eisenerzen, dafs sie nämlich bei länger fortgesetztem Kochen mit Salzsäure und Kupfer rothe, mehr oder weniger in's Violblaue sich ziehende Auflösungen geben; woraus zu schliefsen war, dafs unter diesen Umständen die Titansäure zu Titanoxyd reducirt und dieses nebst einem äquivalenten Theil Kupfers in Salzsäure aufgelöst oder Titan- und Kupferchlorür gebildet wird. Darüber habe ich in dem nämlichen Jahrgang des genannten Journals (Bd. 18. S. 495) eine kurze Notitz gegeben, wobei ich bemerkte, dafs diese Methode auch zur quantitativen Bestimmung verschiedener anderer Metalle dienen kann, indem das sich auflösende Quantum von Kupfer dem in der Auflösung befindlichen Metall proportional seyn mufs. *)

(Das Kupfer, was in schmalen und etwas gewundenen Streifen in Anwendung kommt, wird vor und nach der Operation genau gewogen; der Abgang nach der Operation ist gleich dem aufgelösten Quantum desselben.)

Demnach glaubte ich annehmen zu dürfen, dafs sich auf diese Weise die Titansäure des Sphen ohne Schwierigkeit werde bestimmen lassen, und es war zu hoffen, dafs sie sich nach der Umwandlung in Titanoxyd völlig von der Kieselerde werde los machen und diese dann ganz rein zu erhalten seyn; allein es ging doch nicht so leicht, als ich mir vorstellte, und es verunglückten mir mehrere Versuche. Anfangs digerirte ich das feine Pulver des Minerals mit ziemlich concentrirter Salzsäure, um es erst vor der Anwendung des Kupfers möglichst zu zersetzen,

---

*) Dafs auch das in Salzsäure aufgelöste Kupfer mittelst regulinischem Kupfer quantitativ bestimmt werden kann, habe ich in der erst erwähnten Abhandlung (S. 770 — 771) angegeben; und dafs der Sauerstoffgehalt der Manganerze mittelst Kupfer zu bestimmen ist, hat F. C. Fikentscher ebendaselbst S. 173 — 175 gezeigt.

dann kochte ich es ³/₄ Stunden lang mit Kupfer, wobei die Flüssigkeit eine sehr schöne und gesättigte violblaue Farbe annahm; allein die Zersetzung war nicht total erfolgt, wie die ausgeschiedene Kieselerde bewies, welche sich nicht vollkommen in Kalilauge auflösen liefs. Ein wiederholter Versuch, wobei das Kochen etwas länger fortgesetzt wurde, gab kein besseres Resultat. Nun schlofs ich das pulverisirte Mineral mit Aetzkali auf und verfuhr dann wie vorher; allein der Erfolg war nicht viel besser.

Durch diese und noch ein Paar andere mifslungene Versuche liefs ich mich jedoch nicht abschrecken, sondern veranstaltete noch einen mit der letzten Portion des mir zu Gebote gestandenen Minerals, wobei ich nicht Siedehitze, sondern blofs Digestionswärme einwirken liefs, und zwar aus dem Grunde, weil beim Sieden die Titansäure gröfstentheils aus der Auflösung abgeschieden wird und sich so wahrscheinlich der Einwirkung des Kupfers zum Theil entzieht.

Zu diesem Versuche schlofs ich zuvörderst einen Theil Sphen durch Glühen mit 3 Theilen Kali auf und kochte die geglühte Masse mit Wasser aus, um das überschüssige Kali wegzunehmen, worin sich ein kleiner Theil Kieselerde auflöste, welche auf gewöhnliche Weise abgeschieden und mit der nachher erhaltenen vereinigt wurde. Das so vorbereitete Mineral brachte ich in einen kleinen Glaskolben und übergofs es mit ziemlich concentrirter Salzsäure, worin es sich mit Brausen und unter Erwärmung auflöste. Der Kolben wurde hierauf bis an den Hals mit Salzsäure angefüllt, bis auf ungefähr 40° R. erwärmt, und nachdem 4 Kupferstreifen, welche vom Boden bis zur Oberfläche der Flüssigkeit reichten, hineingebracht waren, mit einem, mit Wachs getränkten Korkstöpsel genau verschlossen und hinter den Stubenofen gestellt, wo die Temperatur zwischen 40° und 20° wechselte. Die Kieselerde schied sich bald gallertartig aus und erfüllte anfangs den ganzen Raum; später, nachdem sie öfters stark geschüttelt worden war, zog sie sich ungefähr auf die

Hälfte zurück. Die Flüssigkeit fing schon nach wenig Stunden an, sich violblau zu färben, und am dritten Tage war die Farbe so gesättigt, dafs man den Prozefs vielleicht für beendigt hätte halten können; ich liefs jedoch Sicherheit halber den Kolben noch 3 Tage uneröffnet hinter dem Ofen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit, während welcher an der Intensität der Farbe keine Zunahme mehr wahrzunehmen war, wurde alles aus dem Kolben in eine Schale gebracht, das Kupfer herausgenommen, sorgfältig abgewaschen, gut getrocknet und gewogen und der Abgang bestimmt. Die Flüssigkeit kam dann sogleich mit der Kieselerde auf ein Filtrum, und diese wurde mit heifsem Wasser ausgesüsst. Da sie, nachdem sie schon völlig ausgesüsst war noch eine röthliche Farbe hatte, so liefs man zuletzt noch sehr verdünnte Salpetersäure durch sie laufen, welche etwas Kupfer daraus auflöste. Mit der vorher schon erhaltenen vereinigt, machte sie 32,52 Procent aus. Sie war rein weifs und löste sich vollkommen in Kalilauge auf.

Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit, die inzwischen eine rothe Farbe angenommen hatte, wurde nebst dem ersten Aussüsswasser zur Trockne abgedampft, die dabei erhaltene grüne Salzmasse mit Ammoniak behandelt, schnell filtrirt und der Rückstand auf dem Filtrum (Titansäure) mit Ammoniak und etwas Salmiak abgespült, bis er ganz weifs war. Die so erhaltene und ausgeglühte Titansäure betrug 43,65 Procent. Es fanden sich darin noch Spuren von Kupfer- und Manganoxyd.

Aus der ammoniakalischen, Kalk- und Kupferoxydhaltigen Auflösung wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, das Präcipitat gelinde ausgeglüht und aus dem dabei erhaltenen kohlensauren Kalk der Kalkgehalt berechnet, welcher = 24,18 Procent gefunden wurde.

Das bei der Digestion der ursprünglichen salzsauren Auflösung aufgelöste Kupfer betrug auf 100 Theile Sphen 33,95, was

ein Aequivalent ist von 43,21 Titansäure, wie nachstehende Rechnung zeigt:

M. Gew. des Kupfers.		M. Gew. der Titansäure.		
3,957	:	5,0367	=	33,95 : x; x = 43,21.

Der so bestimmten Titansäure gebe ich den Vorzug vor der unmittelbar gewogenen, weil diese, wie gesagt, nicht ganz rein war.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind mithin:

Titansäure	43,21
Kieselerde	32,52
Kalk	24,18
	99,91.

Diesen Ergebnissen entspricht ziemlich gut folgende Formel:

$$3\ (2\ CaO,\ 5\ TiO_2) + 2\ (3\ CaO,\ 5\ SiO_3),$$

d. i. 15 Atome Titansäure, 10 Atome Kieselerde und 12 Atome Kalk; wonach sich der Procentgehalt von diesem Sphen berechnet wie folgt:

Titansäure	42,91
Kieselerde	32,80
Kalk	24,29
	100,00.

Da die von H. Rose dafür aufgestellte Formel weit *einfacher* ist, so hat sie viel für sich; es mag daher einstweilen dahin gestellt bleiben, ob diese oder jene die richtigere ist. Ich würde die Analyse wiederholt haben, wenn es mir nicht an Materiale dazu gebrochen hätte.

Schliefslich mufs ich noch bemerken, dafs, wie leicht einzusehen ist, die Titansäure unter den angegebenen Umständen an das Kupfer nur ½ M. Gew. Sauerstoff abgibt und das dadurch entstehende Titanoxyd mit $Ti_2\ O_3$ bezeichnet werden kann; wonach sich folgender Procentgehalt desselben ergibt:

Titan	66,94
Sauerstoff . .	33,06
	100,00.

Höchst wahrsckeinlich ist der blaue *Anatas* so zusammengesetzt; und wenn die gelben, rothen und braunen Varietäten dieses Minerals die Zusammensetzung des Rutils haben, wie Vauquelin gefunden hat, so möchte daraus zu schliefsen seyn, dafs sie durch Aufnahme von Sauerstoff in Titansäure umgewandelt worden; was um so wahrscheinlicher ist, weil das Titanoxyd den Sauerstoff sehr begierig anzieht.

Chemisch-mineralogische Untersuchungen;

von Dr. *Carl Schaffhäutl*,

Professor der Geognosie, Berg- und Hüttenkunde an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München.

I. *Chromglimmer.*

In meiner Abhandlung über ein bisher noch nicht analysirtes Mineral, in Bd. XLIV. S. 40 dieses Journals,*) wofür ich den Namen »*Fuchsit*" vorschlug, beschrieb ich das »Vorkommen« desselben zwischen zweiaxigem Glimmer von *Schwarzenstein* in *Tyrol.* Ich fand ein ausgezeichnetes Exemplar obigen Mine-

*) In diesem Aufsatze haben sich nachstehende, sinnstörende Druckfehler eingeschlichen:

S. 28 Z. 12 statt Muscheln l. Würfeln.
S. 28 » 20 » hervorgegangen l. vorgegangen.
S. 33 » 6 » kalt gerösteten l. todt gerösteten.
S. 33 » 17 » Eisenoxydul l. Eisenoxyd.
S. 33 » 21 » nicht gewaschen l. gut gewaschen.
S. 40 » 7 » von einander l. weit von einander.
S. 40 » 13 » ihre Bewegung l. ihrer Bewegungen.
S. 48 » 19 » Kalium l. Kali.

rals, an welchem dieser vermeintlich zweiaxige Glimmer sehr schön ausgebildet, und zu beiden Seiten des Minerals in solcher Menge vorhanden war, dafs ich davon hinreichend absondern konnte, um zwei Analysen zu veranstalten. Die Glimmerblättchen liefsen sich bis zur Gröfse eines Viertelzolles absondern, und fanden sich theils parallel mit der Ebene der schiefrigen Absonderungsflächen des *„Fuchsites“*, theils vertikal auf diese Ebene aufgesetzt. Als ein empirisches Kennzeichen möchte es gelten, dafs sich diese Glimmerblättchen bei gröfseren, zwischen körnigem Quarze vorkommenden Partieen immer zu eckigen, schief rhombischen Prismen-Theilen ähnlichen Körpern zusammen gruppiren, deren Seiten und Basis oder Scheitelflächen von solchen Glimmerblättchen gebildet sind. So macht z. B. die scharfe Seitenkante eines solchen Körpers mit der Basis- oder Scheitelfläche einen Winkel von $64^3/_4{}^\circ$, und die Glimmerblättchen selbst sind sehr geneigt, sich in rhombischen Blättchen abzusondern, deren einer spitziger Winkel z. B. $83^1/_2$ Grad betrug. In der Mitte solcher Gruppen findet sich dann gewöhnlich der schön grüne *Fuchsit.* In Farbe und Glanz besitzen sie täuschende Aehnlichkeit mit dem 1axigen Magnesiaglimmer, zeigen beim durchfallenden Lichte eben jenes schmutziggelbliche Grün; *aber es* mangelt ihnen die Elastizität dieses Glimmers gänzlich. Sie lassen sich, gleich dem Chlorit, leicht biegen, mit dem Finger in kleinere Theilchen, so wie im Mörser zu Pulver zerreiben und nehmen auch in Massen, beim geringsten Biegen den weifslich schillernden Glanz des 2axigen Glimmers an. Beim Glühen im Kolben geben sie Wasser ab, und erhalten zuletzt vollkommen metallischen molybdänartigen Glanz. Vor dem Löthrohr schmelzen nur die *aller*dünnsten Blättchen, die anderen runden sich blofs an den Kanten zu; Borax und Phosphorsalz färben sie schön smaragdgrün, und von Säuren, vorzüglich von Salzsäure werden sie *beinahe vollständig* zersetzt. Es ist merkwürdig, dafs sich der Chromgehalt des Chromglimmers so wenig

durch seine Farbe verräth, dafs man vermuthen könnte, das Chrom befinde sich als Chromsäure im Minerale. Jedoch, das Pulver des ungeglühten Minerals ist schön lichtgrün; das des geglühten grau mit einem Stich in's Bräunliche. Das Mineral ist weniger dicht, als die Glimmerarten, und kommt der Dichtigkeit des *Chlorits* nahe, denn sie beträgt 2,7500 bei + 4° im luftleeren Raume. Die Dichtigkeit des *Fuchsits* ist 2,8556 bei + 4° und im luftleeren Raume.

Um sich vor Allem zu überzeugen, ob Salzsäure, die so sehr auf das Mineral wirkte, nicht im Stande sey, dasselbe vollständig zu zersetzen, wurden Versuche mit geschlämmtem, geglühtem und ungeglühtem Pulver gemacht. Der Rückstand von geglühtem Pulver war nach dem Kochen mit concentrirter Salzsäure noch immer grün, schillernd. Die abgeschiedene Kieselerde mit kohlensaurem Natron behandelt, hatte noch 8,15 Procent verloren, die aus Eisen, Thonerde und etwas Chrom bestanden. Der Rückstand von ungeglühtem Pulver war nach dem Kochen mit Salzsäure zwar weifs, aber ferner durch kohlensaures Natron aufgeschlossen verlor auch es 8,17 Procent, die auf ähnliche Weise, wie die vorhergehenden, zusammengesetzt waren.

Das Mineral wurde auf dieselbe Weise wie der Fuchsit analysirt und gab in

	25,736 Gran.		in Procenten.			Fuchsit.
14 SiO_3	12,270	—	SiO_3	47,677	—	47,950
4 Al_2O_3	3,900	—	Al_2O_3	15,154	—	34,450
7 MgO	2,980	—	MgO	11,580	—	0,715
CaO	0,000	—	CaO	0,000	—	0,420
Fe_2O_3	1,470	—	Fe_2O_3	5,720	—	1,800
$^1/_5$ Mn_2O_3	0,300	—	Mn_2O_3	1,165	—	0,000
Cr_2O_3	1,520	—	Cr_2O_3	5,906	—	3,950
2 KO	1,872	—	KO	7,273	—	10,750
$^1/_2$ NaO	0,301	—	NaO	1,169	—	0,370
4 H_2O	0,736	—	H_2O	2,860	—	0,000
	25,349.	—	F_2 Spuren.			0,355.
Verlust	0,387.			98,504.		
			Verlust	1,495.		

In Bezug auf die Abscheidung des Chromoxyds habe ich nur noch zu bemerken, dafs es manchmal zu geschehen pflegt, dafs, wenn bei Abscheidung der Thonerde die Kalilauge zu stark abgedampft wurde, sich Chrom mit der Thonerde auflöst, die dann stark grün gefärbt wird. Ich pflegte unter solchen Umständen den Versuch zu wiederholen, da sich das Chrom nur schwer und unsicher von der Thonerde wieder scheiden läfst. Der Chrom-, Eisen- und Manganoxyd nebst etwas Bittererde enthaltende Rückstand nach Abscheidung der Thonerde wurde zur Trennung des Chroms mit kaustischem Kali geschmolzen. Schon beim einmaligen Schmelzen löst sich etwas Mangan mit auf, und bei Wiederholung desselben ein ziemlich grofser Theil. Diefs Mangan wurde von der Chromauflösung, nachdem sie mit Weinsteinsäure versetzt und mit Ammoniak neutralisirt worden war, vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt. Auf gleiche Weise wurde das Eisen und Mangan von dem mit beiden niedergefallenen Reste der Bittererde geschieden.

Eine auch nur oberflächliche Vergleichung der Bestandtheile des *Chromglimmers* mit dem des *Fuchsits* zeigt die grofse Verschiedenheit zwischen beiden Mineralien. Der Bittererdegehalt des ersteren Minerals könnte ihm eine Stelle unter *den Magnesiaglimmern* anweisen; allein der Chromgehalt; die grofse Quantität Kieselerde; sein Verhalten zu Säuren; die geringere Dichtigkeit, der Mangel an Elastizität — seine leichte Zerreiblichkeit zu Pulver möchten wieder Gründe gegen eine solche Classification abgeben.

Die Formel, die aus oben angegebenen Mischungsgewichten construirt werden kann, sieht so aus:

$$\left.\begin{array}{l} 4\,(2\,Al_2O_3,\,SiO_3) \\ 7\,(2\,MgO,\,SiO_3) \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l} 2\,(Fe_2O_3,\,3\,SiO_3) \\ 2\,(Cr_2O_3,\,3\,SiO_3) \\ +\,4\,(KO,\,SiO_3) \\ NaO,\,SiO_3 \\ \tfrac{2}{5}\,Mn_2O_3,\,\tfrac{1}{2}\,SiO_3 \end{array}\right\} + 8\,H_2O.$$

Welche Stelle dem Chromglimmer im Mineralsysteme angewiesen werden könnte, möchte so lange gleichgültig seyn, so lange das Verhältnifs der verschiedenartigen *glimmrigen* Mineralien zu einander und zu den übrigen Mineralien noch nicht auf eine rationelle Weise entwickelt ist.

In der That ist die durchgreifend ausgebildete und vorherrschende Tendenz der *glimmrigen* Mineralien zur Flächenbildung, zur Entwickelung der Breitedimensionen auf Kosten der Höhedimensionen eine so höchst merkwürdige Eigenschaft, dafs sie ganz gewifs die Aufmerksamkeit der Chemiker und Mineralogen mehr in Anspruch nehmen sollte, als diefs bisher geschehen ist.

Betrachten wir die hervorstechend glimmerigen Mineralien, und vergleichen die Summen ihrer elektropositiven Bestandtheile, die allen gemein sind, mit der elektronegativen damit verbundenen Kieselerde, so ergeben sich daraus sehr interessante Resultate. Setzen wir nach den bisher bekannten Analysen der glimmrigen Mineralien Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Bittererde einem Aequivalente Thonerde gleich, so ergiebt sich:

	Basis oder Thonerde:	Säure:	Formel:
Talk	33,820 —	60,560 —	Al_2O_3, 2 SiO_3.
Lithionglimmer . .	35,493 —	48,350 —	2 Al_2O_3, 3 SiO_3.
Zweiaxiger Glimmer	39,660 —	45,030 —	5 Al_2O_3, 6 SiO_3.
Magnesiaglimmer . .	43,923 —	41,907 —	Al_2O_3, SiO_3.
Chlorit	55,302 —	31,382 —	5 Al_2O_3, 3 SiO_3.
Ripidolith	61,736 —	26,314 —	2 Al_2O_3, SiO_3.

Die obigen Zahlen scheinen von selbst die Rangordnung dieser verschiedenen Mineralien zu bestimmen und die zwei äussersten Formeln die Gränzen anzudeuten, innerhalb welchen noch Glimmerbildung möglich ist. Wir finden nämlich als die eine Gränze ein Sesqui-Silikat von Thonerde, Al_2O_3, 2 SiO_3, dessen Zusammensetzung dem einen Gliede des Analcims oder Leuzits entspricht, als die andere ein basisches Thonerdesilikat, dessen Composition durch den Cyanit repräsentirt wird; von den übri-

gen Verbindungsverhältnissen existiren noch keine abgesonderten Species. In jedem Falle scheinen in den Glimmern Eisen, Mangan (und Bittererde), nichts weniger, als einen Theil der Thonerde blos zu *ersetzen*, sondern als wesentlich nothwendig zur Glimmerbildung darauf hin zu deuten, dafs zu dieser Bildung eine Verbindung von wenigstens zwei innerhalb gewisser Verhältnisse wechselnden, aber verwandten Silikaten unter den oben ausgefundenen Verhältnissen nöthig sey.

Untersuchung einiger talkartigen Mineralien.

Um über die Natur des *„Fuchsites"* und seine Verwandtschaft zu anderen Mineralien wo möglich noch nähere Aufschlüsse zu erhalten, beschlofs ich, einige ihm scheinbar ähnliche kleinschuppige Mineralien zu analysiren, von deren Wesen überhaupt noch gar nichts bekannt war.

A. *Amphilogit* oder *Didrimit*, (Talkschiefer) aus dem Zillerthale in Tyrol.

Derb, krystallinisch, zartschuppig, im Grofsen schiefrig. — Dichtigkeit 2,7534 bei + 4° und im luftleeren Raume. — Kaum merklich härter, als Gyps, indem er sich mit dem Fingernagel leicht ritzen läfst; sehr leicht zu Pulver zu zerreiben, was sich fett anfühlt. — Grünlich weifs, wenig perlmutterartig glänzend; an den Kanten durchscheinend.

Chemische Kennzeichen. — Für sich im Kolben giebt das Mineral Spuren von Wasser. Ein Splitter desselben schmilzt unter starkem Leuchten zu einer weifsen emailartigen Kugel. Vom Borax wird es schwierig zu einer klaren Perle aufgelöst, die warm die Farbe des Eisenoxydes zeigt. Mit Phosphorsalz schäumt es, und löst sich unter Abscheidung von Kieselerde zu einem klaren Glase auf, das warm die Farbe des Eisenoxydes hat. Kobaltsolution färbt es schön blau.

Mit Salzsäure übergossen braust es sehr lebhaft. Die Auf-

lösung reagirt stark auf Kalkerde, und der Rückstand hat die Gestalt des angewandten Fragmentes.

Es ist mit lauchgrünen 2axigen Glimmertafeln gemengt, die porphyrartig darin vertheilt, und gewöhnlich von einem noch härteren Aggregate begleitet oder umgeben sind, das sich in Säuren mit Hinterlassung eines durchscheinenden Kieselskelettes auflöst, und mit Natron zu einer warm gelblichen, transparenten, kalt undurchsichtigen und wahrscheinlich von Eisenoxyd braunroth gefärbten Kugel zusammenschmilzt. Von Kobaltsolution werden diese an den Rändern etwas sich abrundenden härteren Parthieen gar nicht, oder kaum merklich gefärbt. Das Mineral selbst, das ich von Herrn Direktor Hardt in Bamberg erhielt, und in keiner anderen Sammlung wieder finden konnte, kommt wahrscheinlich lagerartig im Urgebirge vor.

Das Mineral wurde zuerst mit concentrirter Salzsäure gekocht, zur Trockne abgedampft, mit Salzsäure befeuchtet, und das Aufgelöste vom Rückstande abgeschieden. Der gewogene Rückstand mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, und auf gewöhnliche Weise weiter untersucht. Eine andere Parthie wurde sogleich mit kohlensaurem Natron im Platintiegel geschmolzen und dann analysirt. Endlich ein gleicher Theil im Brunner'schen Apparate der Einwirkung von gasförmiger Fluorwasserstoffsäure ausgesetzt, um nach Entfernung der Kieselerde die Alkalien zu bestimmen.

Die qualitative Analyse gab: Kieselerde, Thonerde, kohlensauren Kalk, Eisen, Kali und Natron.

Quantitative Analyse. — Die reinen Parthieen des Minerals wurden sorgfältig von den Glimmertafeln etc. gesäubert, geschlämmt und mit dem Schlämmwasser eingedampft.

20 Gran des von fremdartigen Beimengungen so viel als möglich befreiten und in gelinder Hitze getrockneten Minerals verloren durch Glühen in der Retorte 0,12 Gran. Das Wasser reagirte nicht sauer, und wirkte nicht auf Fernambukpapier.

Der geglühte Rückstand wurde nun mit Salzsäure gekocht. Was die Salzsäure aufgelöst hatte, wurde, um allenfalls Kieselerde auf gewöhnliche Weise abzuscheiden, zur Trockne eingedampft. Es blieb *keine Spur* von Kieselerde zurück.

Durch Ammoniak und nachheriges Kochen mit Aetzkalilauge erhielt ich 1,05 Gran Eisenoxyd und 0,72 Gran Thonerde.

Oxalsaures Ammoniak fällte die Kalkerde, die als kohlensaure Kalkerde 4,584 Gran wog. Die von Kalkerde befreite Flüssigkeit wurde zur Trockne abgedampft, nach Verjagung des gröfsten Theiles Ammoniak mit Schwefelsäure versetzt, geglüht und aus ihr das Kali vermittelst überchlorsaurem Baryt geschieden. Es gab aus dem geglühten Chlorkalium berechnet 0,847 Gran.

Eine Quantität von 20 Gran desselben Minerals mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, gab:

Kieselerde	8,139
Thonerde	3,636
Kohlensauren Kalk .	4,584
Eisenoxyd	1,050.

20 Gran mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, gaben Kali 2,233 und Natron 0,246.

Das Mineral enthält also in Procenten:

			Mischungsgewichte.
Kieselerde	40,695	—	24
Thonerde	18,150	—	10
Kohlensauren Kalk .	22,740	—	12
Kali	11,163	—	6
Natron	1,230	—	1
Eisenoxyd	5,250	—	4
Wasser	0,600		
	99,830.		

Daraus liefse sich folgende empirische Formel construiren:

$$12\ (CaO,\ CO_2) + 5\ (2\ Al_2O_3,\ SiO_3) +$$
$$4\ (Fe_2O_3,\ 3\ SiO_3) + 6\ (KO,\ SiO_3) + NaO,\ SiO_3.$$

Der durch Säuren aufgelöste Theil betrug in Prozenten:

		Mischungsgewichte.
Kohlensaurer Kalk	22,740 —	12
Thonerde	3,600 —	2
Eisenoxyd	5,250 —	4
Kali	4,235 —	2
	35,825 Prozente.	

Der unlösliche zartschuppige Theil hätte enthalten in 100 Theilen:

		Mischungsgewichte.
Kieselerde	40,695 —	24
Thonerde	14,550 —	8
Kali	6,930 —	4
Natron	1,230 —	1
	63,405 Prozente.	

Woraus man, wenn man den kohlensauren Kalk als wesentlich annimmt, folgende zwei Formeln bilden könnte:

a. Auflöslicher Theil;
die Thonerde die Rolle einer Säure spielend.

$$2\ (2\ Fe_2O_3,\ Al_2O_3) + 2\ KO + 12\ (CaO,\ CO_2).$$

b. Unlöslicher Theil;
(mit Weglassung des Natrons):

$$8\ (Al_2O_3,\ 2\ SiO_3) + 4\ (KO,\ 2\ SiO_3).$$

In jedem Fall enthält dieser Talkschiefer keine Spur von Talkerde. Sein Gehalt an kohlensaurer Kalkerde möchte ihn dem Cancrinit anreihen, dem einzigen Minerale, in welchem ein Kalk-Carbonat wesentlich mit einem Silicat verbunden erscheint, und defshalb habe ich ihn *Didrimit* genannt. Die Frage ist hier nur, ob der kohlensaure Kalk wesentlich zur Constitution des Minerales gehöre, oder blos unendlich fein *eingesprengt* sey? Die stärksten Vergröfserungen eines Fraunhofer'schen Mikros-

kopes zeigen keine heterogenen Bestandtheile in der schuppigen Masse; der nicht unbeträchtliche ganze Eisengehalt nebst einem Theile der Thonerde wird von Säuren aufgelöst. Dagegen hat der Rückstand noch immer die schuppige Form des angewandten Minerales, und gelatinirt mit Säuren nicht, was der Cancrinit bekanntlich thut. Aber auch in den meisten Mineralien, die sich von Säuren nicht zersetzen lassen, nimmt die Säure dennoch kleine Quantitäten von Eisen, Thonerde und Bittererde mit fort. Wollte man die kohlensaure Kalkerde als blofs eingesprengt betrachten, so ergeben sich zwei Fälle. Man kann nämlich entweder die von der Säure mit dem kohlensauren Kalk aufgelösten Quantitäten Eisen, Thonerde und Kali zum Kalke rechnen, oder sie auch als blofs aufgelöst aus dem selbstständigen Minerale annehmen. Wir erhielten dann entweder die zweite Formel *).

$$8\,(Al_2O_3,\ 2\,SiO_3) + 4\,(KO,\ 2\,SiO_3)$$

wie schon oben angegeben, oder **)

$$\left.\begin{matrix} 5\,(2\,Al_2O_3,\ SiO_3) \\ 4\,(Fe_5O_3,\ 3\,SiO_3) \end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix} 6\,(KO,\ SiO_3) \\ NaO,\ SiO_3. \end{matrix}\right.$$

Wollte man die Wesentlichkeit der kohlensauren Kalkerde als zweifelhaft hinstellen, so möchte der Name *Amphilogit* nicht unpassend für das Mineral seyn.

B. *Paragonit.* (Talkschiefer, verhärteter Talk, Glimmerschiefer).

Das allen Mineralogen unter den obigen eingeklammerten Namen längst bekannte Mineral vom St. Gotthard in der Schweiz,

---

*) *In Procenten:*

*)	Kieselerde	64,18
	Thonerde	22,94
	Kali	10,92
**)	Kieselerde	52,28
	Thonerde	23,49
	Kali	14,45
	Eisenoxyd	6,79
	Natron	1,59

worin die schönen blauen Krystalle von Disthen mit Staurolith, Quarz und Glimmer sich finden. Es ist höchst zartschuppig, ins Dichte übergehend, im Grofsen schiefrig.

Dichtigkeit 2,7787 bei + 4 und im luftleeren Raume. — *Härte.* Wenig härter als Steinsalz, milde, und sehr leicht mit dem Messer zu schaben, gelblich und graulich weifs, stark schimmernd, bis wenig glänzend. Perlmutterglanz zu Fettglanz geneigt, an den Kanten durchscheinend, wenig fett anzufühlen.

Chemische Kennzeichen. — Verändert sich nicht in der Löthrohrflamme, und leuchtet auch nicht, wie das vorausgehende Mineral. — Vom Boraxglase wird er in Splittern träge zu einem klaren, heifs und kalt farblosen Glase aufgelöst. Zu Phosphorsalz verhält er sich eben so, ausgenommen, dafs er ein Kieselskelett zurückläfst. Mit Kobaltsolution färbt er sich, wie der vorausgehende, schön blau. Im Kolben giebt er etwas reines Wasser. Von Säuren wird er nicht angegriffen.

Die qualitative Analyse gab als Bestandtheile des Minerals: *Kieselerde, Thonerde, Natron und Eisenoxyd.*

Die quantitative Analyse wurde wie die des vorausgehenden Minerales vorgenommen. Nämlich 20 Gran wurden mit ihrem fünffachen Gewichte kohlensauren Natrons im Platintiegel geschmolzen. Eine gleiche Quantität mit Flufssäure behandelt, zur Abscheidung der Alkalien.

Das Resultat dieser Analyse war:

			in Procenten.		Mischungsgew.
Kieselerde	10,040	—	50,20	—	36
Thonerde	7,180	—	35,90	—	24
Natron	1,690	—	8,45	—	9
Eisenoxyd	0,472	—	2,36	—	1
Wasser	0,490	—	2,45	—	
	19,872		99,36.		

Woraus man folgende Formel bilden kann:

$$24\,(Al_2O_3,\ SiO_3) + 9\,(NaO,\ SiO_3) + Fe_2O_3,\ 3\,SiO_3$$

$$\text{oder } 24\,(Al_2O_3,\ SiO_3) + 8\,(NaO,\ SiO_3),\ Fe_2O_3,\ 3\,SiO_3 + NaO,\ SiO_3.$$

Also auch dieser verhärtete Talk enthält keine Talkerde und kann also kein Talkschiefer seyn. Am nächsten steht er dem *Agalmatholith.* Ich habe ihn defshalb, in Bezug auf die Leichtigkeit, mit welcher der Mineraloge in seiner Diagnosis ohne chemische Hülfe irre geleitet wird, *Paragonit* genannt.

C. Margarodit, (Glimmer, Margarit, verhärteter Talk) aus dem Zillerthale.

Grobkörnig ins Feinkörnige, Blätterige übergehend, selten feinkörnig blätterig, und dann dem Glimmer sehr ähnlich.

Dichtigkeit: 2,8719 bei + 4 und im luftleeren Raum. — *Härte:* Zwischen Steinsalz und Kalkspath, leicht zu pulverisiren, ungleich leichter als Glimmer — auf dem Bruche splittrig, die dichte Varietät schimmernd, die körnigblättrige ziemlich stark perlmutterglänzend, an den Kanten schwach durchscheinend.

Chemische Kennzeichen. — Schmilzt in Splittern in der Löthrohrflamme unter sehr starkem Leuchten zu einer emailartigen weifsen Kugel. Löst sich im Boraxglase in Körnern leicht zu einem warm und kalt farbenlosen Glase. Phosphorsalz löst ihn zu einem warm gelblichen Glase unter Abscheidung von Kieselerde. Mit Kobaltsolution färbt er sich nur an manchen Stellen sehr schwach blau. — Im Kolben gibt er Spuren von Wasser. Säuren greifen ihn nicht merklich an.

Er bildet das Muttergestein des schwarzen Turmalins aus dem *Zillerthale,* und wurde gewöhnlich für verhärteten Talk erklärt.

Analyse. — Mittelst Natron und Flufssäure, wie die vorhergehenden aufgeschlossen gab er in Procenten:

		Mischungsgew.
Kieselerde	47,05	— 54
Thonerde	34,90	— 36
Bittererde	1,95	— 6
Kali	7,96	— 9
Natron	4,07	— 6
Eisenoxyd	1,50	— 1
Wasser	1,45	—
	98,88.	

Die Formel die sich daraus zusammensetzen liefse, würde so aussehen:

$$12\ (3\ Al_2O_3,\ 2\ SiO_3) + 3\ (MgO,\ 2\ SiO_3).$$

$$\left.\begin{array}{l} Fe_2O_3,\ 3\ SiO_3 \\ 6\ (NaO,\ SiO_3) \\ 9\ (KO,\ SiO_3) \end{array}\right\} + 3\ (MgO,\ 2\ SiO_3).$$

Man sieht, diefs Fossil kommt in seiner Zusammensetzung dem *Fuchsit* am nächsten, es ist jedem Talk am unähnlichsten, und enthält nichtsdestoweniger einen nicht unbedeutenden Antheil Bittererde.

Wir wollen der Vergleichung halber die drei Analysen zusammenstellen.

	A Didrimit.	B Paragonit.	C Margarodit.
Kieselerde	40,695	— 50,20	— 47,05
Thonerde	18,150	— 35,90	— 34,90
Bittererde	0,000	— 0,00	— 1,95
kohlensaurer Kalk	22,740	— 0,00	— 0,00
Kali	11,165	— 0,00	— 7,96
Natron	1,230	— 8,45	— 4,07
Eisenoxyd	5,250	— 2,36	— 1,50
Wasser	0,600	— 2,45	— 1,45.

Das Verhältnifs der allen gemeinschaftlichen Basen zur Kieselerde wäre beim

		B		SiO_3.
	Didrimit	53,13	—	46,87
oder	(Amphilogit)	36,67	—	63,33
	Paragonit	43,28	—	56,75
	Margarodit	44,90	—	55,094
	Chromglimmer	44,58	—	55,420
	Fuchsit	46,29	—	53,710

Schalten wir demnach diese nach ihrer Reihenfolge in die am Ende der Chromglimmeranalyse angeführte Tabelle ein, wo wir unsere Meinung über die Grenzen der Glimmer-Bildung aussprachen, so erhalten wir folgende Rangordnung:

1) Talk, 2) Paragonit, 3) Chromglimmer, 4) Margarodit, 5) Fuchsit, 6) Lithionglimmer, 7) Didrimit, 8) zweiaxiger Glimmer, 9) Magnesiaglimmer, 10) Chlorit, 11) Ripidolith.

Analyse des Nephrits.

Die Zusammensetzung des Nephrits scheint nach der Meinung der Mineralogen zu variiren. Ich sammelte deſshalb verschiedene Stücke, die theils von Alters her als Ringsteine oder als Amulete gebraucht wurden. Ihre physischen und chemischen Kennzeichen waren immer dieselben.

Die untersuchten Exemplare waren dicht, von splittrigem mattem Bruche, durchscheinend von schmutzig gelblich grüner Farbe, polirt etwas fettig glänzend, das Glas ritzend, sehr schwer zersprengbar. *Dichtigkeit*: 2,95997 bei + 4° im luftleeren Raum.

Ein Theil des geschlämmten Minerals wurde mit 5 Theilen kohlensaurem Natron im Platintiegel geschmolzen. Die geschmolzene Masse erschien von Mangan grün gefärbt. Sie löste sich sehr schwer ebensowohl in angesäuertem Wasser als in verdünnter Salzsäure selbst, und hinterlieſs einen zusammenhängenden Kuchen von Kieselerde, der innen zerdrückt werden muſste, um ihn von allen auflöslichen Theilen zu befreien. Von Fluorwasserstoffsäuregas im Brunner'schen Apparate wurde es ohne Schwierigkeit zersetzt. — Seine Bestandtheile sind:

	Im Amulete.		Im Ringsteine.		Mischgsgew.
Kieselerde	58,910	—	58,880	—	42
Magnesia	22,424	—	22,387	—	42
Kalkerde	12,280	—	12,151	—	3
Thonerde	1,322	—	1,564	—	1
Eisenoxyd	2,699	—	2,811	—	1
Manganoxyd	0,911	—	0,828	—	1/3
Kali	0,799	—	0,800	—	1/2
Wasser	0,253	—	0,268	—	
	99,598.	—	99,689.		

Bei einer dritten Analyse waren die Zahlen mit unerheblichen Differenzen dieselben, mit Ausnahme des Manganoxyds, das nur 0,107 pCt. betrug. Chrom, das Kastner im Nephrite fand konnte ich nicht entdecken, und es scheint überhaupt, daſs Kastner ein anderes Fossil untersucht haben müsse, da er keine Spur von Kalkerde, hingegen so viel Thonerde fand.

Die Formel, die sich aus obigen Mischungsgewichten bilden lieſse wäre:

$$\left.\begin{array}{r} 21\ (2\ MgO,\ SiO_3) \\ 3\ (CaO,\ 2\ SiO_3) \\ \frac{1}{2}\ KO,\ SiO_3 \end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{l} Al_2O_3,\ 6\ SiO_3 \\ Fe_2O_3,\ 6\ SiO_3 \\ \frac{1}{3}\ Mn_2O_3,\ 2\ SiO_3. \end{array}\right.$$

Wollte man die Kalk- und Thonerde, das Eisen, Manganoxyd und Kali unter sich verbunden annehmen, so erhielten wir statt eines basischen ein neutrales Bittererdesilikat von der folgenden Form:

$$42\ (MgO,\ SiO_3) + \left\{\begin{array}{l} 3\ CaO,\ Al_2O_3 \\ \frac{1}{2}\ KO,\ Fe_2O_3 \\ \frac{1}{3}\ Mn_2O_3. \end{array}\right.$$

Ein Verfahren das man auch bei der Combination der vorangehenden Analysen befolgen könnte; denn die Thonerde allein bildet gewöhnlich mit der Kieselerde entweder eine basische, neutrale oder saure Verbindung. In jedem Fall reiht sich der Nephrit gemäſs seiner chemischen Constitution vielleicht der Hornblende am nächsten an.

Analyse des Porzellanspaths.

Der Porzellanspath ist zuerst von Fuchs analysirt und als eine eigene Species bestimmt worden. Später analysirte ihn auch v. Kobell, und bei beiden ergab sich immer ein Verlust von einigen Procenten. Fuchs kam endlich auf den Gedanken, ob das Mineral nicht etwa Chlor enthalte, und bei einer Destillation des Pulvers mit Schwefelsäure und vorgeschlagener salpetersaurer Silberlösung, erschienen wirklich Spuren von Salzsäure. Allein die Masse in der Retorte fing zu gleicher Zeit so zu stofsen an, dafs der Versuch abgebrochen werden mufste. Fuchs nahm nun einstweilen den ganzen Verlust seiner Analyse als Chlor an, und construirte daraus die in seiner damals gerade unter der Presse sich befindenden Naturgeschichte des Mineralreichs, pag. 225 angegebene Formel.

Ich nahm später die Untersuchung wieder auf, und behandelte einen Theil des feingeschlämmten Porzellanspathes, wie oben, mit concentrirter Schwefelsäure. Als die Schwefelsäure nahe am Kochen war, entwickelte sich plötzlich ein Strom von Chlor, aber im zweiten Augenblicke zersprang die Retorte mit grofser Gewalt, und nur meine Brille rettete meine Augen. Ein zweiter Versuch fiel nicht besser aus, erst bei einem dritten gelang es mir vermittelst einer sehr tiefen Sandkapelle die Schwefelsäure wirklich zum Sieden zu bringen, und so lange darin zu erhalten, bis die übergehende Schwefelsäure die salpetersaure Silberauflösung nicht mehr trübte. Aber die erhaltene Quantität Chlorsilbers entsprach nicht dem Verluste in der Analyse, blieb sich aber auch bei 4 Destillationsversuchen sehr nahe gleich.

Ich wählte defshalb einen anderen Weg. Ich schlofs nämlich das Mineral im Platintiegel vermittelst kohlensaurem Natron auf, und löste die geschmolzene Masse in verdünnter Salpetersäure, aber in der Auflösung war keine Spur von Chlor zu finden.

Ich nahm nun statt des Natrons kohlensauren Baryt, und

setzte das Gemenge einer starken Weifsglühhitze aus. Auch hier war keine Spur von Chlor zu entdecken.

Als ich endlich statt der Weifsglühhitze eine Rothglühhitze anwandte, zeigte sich schon ein ziemlicher Chlorgehalt, und das Experiment gelang am besten, wenn ich die Mengung in einem sehr dünnen Platintiegel eindrückte, noch etwas kohlensauren Baryt darauf that, und das Ganze eine Stunde lang über der Fuchs'schen Weingeistlampe glühte.

Einen nicht minder günstigen Erfolg erhielt ich, wenn ich den geschlämmten Porzellanspath in, in einem Silbertiegel über der Lampe geschmolzenes Aetzkali trug.

Durch alle diese Versuche erhielt ich zwar mehr Chlorsilber, als durch Destillation, ja einmal sogar ²/₃ des Chlorgehaltes, der nöthig war, um mit dem Natron des Porzellanspathes Chlornatrium zu bilden. Aber wenn zuletzt das Chlorsilber mit Zink oder Eisen behandelt wurde, blieb immer nur Silber zurück, das auf den durch Destillation erhaltenen Chlorgehalt hinwies. Da bei mehr als einem Dutzend von Versuchen der Chlorgehalt immer so nahe als möglich derselbe blieb, so glaubte ich mich zu dem Schlusse berechtigt, dafs nicht so viel Chlor im Porzellanspath enthalten seyn könne, als nöthig wäre, mit dem Natron desselben Chlornatrium zu bilden.

Ich unternahm defshalb neue Analysen des Porzellanspathes selbst.

Der Porzellanspath wurde einmal mit concentrirter Salzsäure kochend aufgeschlossen, dann bei anderen Versuchen mittelst kohlensaurem Natron im Platintiegel behandelt.

Kieselerde, Thonerde, Kalkerde wurden wie gewöhnlich abgeschieden; das Kali vom Natron vermittelst Natriumplatinchlorid getrennt.

Das Resultat der Analyse war:

		Mischungsgewichte.
Kieselerde	49,200	— 40
Thonerde	27,300	— 20
Kalkerde	15,480	— 20
Natron	4,527	— 5
Kali	1,227	Chlor-kalium 1
Chlor	0,924	1,943
Wasser	1,200	
	99,650.	

Wir sehen aus obiger Analyse, dafs das erhaltene Chlor gerade hinreiche, das *Kalium* zu sättigen, wir haben es daher auch in der Summe statt des Kali gerechnet.

Die Formel aber, die man aus obigen Mischungsgewichten erhält, wäre folgende;

$$4\,(Al_2O_3,\ SiO_3) + \left\{\begin{matrix} 2\,(CaO,\ SiO_3) \\ NaO,\ SiO_3 \end{matrix}\right\} + \tfrac{1}{5}\,KCl_2.$$

Bei Mineralien, die sich sehr schwer mittelst Säure aufschliefsen lassen, möchte ich immer Aufschliefsung mittelst Natron vorziehen; denn man ist dann sicher, den letzten Rest des Pulvers gewifs zu zersetzen.

Eine andere Vorsicht, die ich beim Schlämmen mancher Mineralien nöthig gefunden habe, ist: *Das Wasser, das zum Schlämmen verwandt wurde, nicht abzugiefsen, sondern immer mit dem Pulver abzudampfen*, weil sich namentlich bei Chlormetallen immer Spuren von diesen im Wasser auflösen. So fanden sich in dem Schlämmwasser des Porzellanspaths immer bedeutende Spuren von Salzsäure, trotz dem, dafs nur destillirtes, vollkommen Salzsäurefreies Wasser zum Schlämmen verwendet wurde.

Ein anderer höchst merkwürdiger Umstand ist hier die so äusserst leichte Verflüchtigung des im Porzellanspath enthaltenen Chlorids. Eine starke Rothglühhitze war hinreichend, jede Spur von Chlor im Minerale zu vertilgen, und es mögen auf eine ähn-

liche Weise viele Chlormetalle ganz oder theilweise in Mineralien verflüchtigt worden seyn, die vermöge ihres Chlorgehalts eine ganz andere Stelle im Mineralsystem erhalten haben würden.

Unter allen von der herrschenden Meinung abweichenden Sätzen, die Fuchs aufgestellt, hat keiner mehr Widerspruch gefunden, als gerade der, *dafs die Porzellanerde nicht aus gewöhnlichem verwittertem Kalifeldspathe entstanden seyn könne.* Was die Passauer Porzellanerde betrifft, so bedarf es hier weiter nichts, als *gesunder Augen,* um einzusehen, dafs die Ansicht von Fuchs die richtige sey.

Man findet nämlich dort den kleinkörnigen, bläulich grauen Feldspath *nie* verwittert oder in der Verwitterung begriffen, wohl aber häufig den *Porzellanspath,* derb und krystallinisch in *allen Zuständen der Verwitterung*, ja die prismatischen Krystalle des Porzellanspaths selbst von *unverwittertem Feldspathe* eingeschlossen, ganz in *Porzellanerde verwandelt.* Wenn sich vorgefafste Meinungen je durch Thatsachen besiegen liefsen, so müfste diefs gerade hier schon längst der Fall gewesen seyn, denn deutlicher wird die Entstehung und Bildung der Porzellanerde wohl nicht mehr nachgewiesen werden können.

Dafs Fuchs die Entstehung des *Kaolins* einem ähnlichen feldspathartigen Minerale zuschrieb, seine Entstehung aber aus dem *Kalifeldspathe* läugnete, dazu bewogen ihn sehr triftige Gründe: Das Vorkommen ganz frischen Feldspaths in *vollkommen ausgebildeter Porzellanerde,* und namentlich die grofse Schwierigkeit, mit welcher sich gewöhnlicher Kalifeldspath wegen seines grofsen Kieselerdegehalts zersetzt. Er widersteht auf der Oberfläche der Erde in den nackten Granitfelsen *hartnäckig allen Agentien,* wodurch viele andere Mineralien zerstört werden, und wenn er auch hier und da im Inneren der Erde durch die Wirkung besonderer Kräfte eine Zersetzung erleidet, so erstreckt sich diese *nie weit, nie auf ganze Lager, Schichten oder Gänge,* sondern findet sich nur stellenweise ein, und es geht daraus *nie*

Porzellanerde, sondern eine *thonartige*, manchmal auch *specksteinartige* Masse hervor. Die Natur hätte mit dem Granit ein sehr schwaches Fundament für die Gebirge gelegt, wenn der Feldspath so leicht zerstörbar wäre. Die meisten Quellen im Urgebirge müfsten eine Menge kohlensaures Kali enthalten, was bekanntlich nie der Fall ist u. s. f., sagt Fuchs in seiner Abhandlung über die *Entstehung der Porzellanerde*, die man im Inlande nie recht gelesen zu haben und im Auslande noch weniger kennen oder kennen zu wollen scheint — so erwähnt z. B. Brogniart, dem der Name Fuchs gar wohl bekannt ist, in seiner Abhandlung über verschiedene Porzellanerden, eines gewissen Deutschen, Fusch, (sic) nur so nebenbei, als wie des Mannes im Monde.

Analyse des blauen Flufsspaths von Welserdorf in der Oberpfalz.

Es ist seit lange eine dunkelviolblaue Varietät eines Flufsspathes von *Welserdorf* bekannt, der dort auf Gängen im Granit bricht, und sich durch die Eigenschaft auszeichnet, beim Reiben oder Stofsen einen eigenen Geruch von sich zu geben, der gewöhnlich mit dem von Jod verglichen worden ist, woran Ideenassociation, wegen der violblauen Farbe des Minerals, wohl einen grofsen Theil gehabt haben mag. Indessen alle Versuche, Jod oder Brom in diesem Minerale zu finden, waren bisher fehlgeschlagen, und auch ich war in diesem Bestreben nicht glücklicher. Ich beschlofs defshalb, den sogenannten *Jodgeruch* näher zu untersuchen und zu vergleichen.

Kleinere Stückchen des Flufsspathes riechen weniger entscheidend, vorzüglich, wenn sie lange der Luft ausgesetzt waren; auf den Lagerstätten des Fossils jedoch ist der Geruch oft so heftig, dafs er den Arbeitern, die diesen Flufsspath „*Stinkflufs*" nennen, Erbrechen verursacht, und zerstöfst man auch nur ein Hühnerei grofses Stück dieses Minerals im Mörser, so wird man den sich entwickelnden Geruch gewifs nicht verkennen — er

ist nämlich ganz derselbe, der sich aus angehauchtem oder der Luft ausgesetztem Chlorkalke entwickelt, oder mit einem Wort: Der der *chlorigen Säure.* Chemische Reagentien bestätigten mein Urtheil bald zur Evidenz.

Reibt man nämlich ein wenig von diesem Fossile zu Pulver, bringt es auf ein feuchtes Lackmuspapier, und feuchtet das Pulver noch überdiefs an — so wird das Papier in kurzer Zeit, vorzüglich, wenn man sehr gelinde Wärme anwendet, zuerst hier und da schwach geröthet, und zuletzt *vollkommen gebleicht.*

Aus Wasser, mit dem fein zerriebenen Pulver dieses Flufsspathes gekocht, fällt oxalsaures Ammoniak, Kalkerde, und salpetersaure Silberauflösung Chlorsilber.

Wird das möglichst fein geriebene Pulver in einer Retorte geglüht, so entwickelt sich etwas saurer Thau, vorgeschlagenes Kalkwasser wird von den entweichenden Luftblasen getrübt, und zuletzt setzt sich am Gewölbe der Retorte ein weifser Sublimat an, der sich durch vermehrte Hitze weiter treiben läfst. Er verhält sich gegen chemische Reagentien wie *Salmiak.*

Dieser Flufsspath decrepitirt in der Glühhitze *äusserst lebhaft,* und leuchtet mit einem starken violetten Schein, der jedes einzelne Körnchen wie eine Hülle umgiebt, und von einer Verbrennung des färbenden Stoffes herrührt. Nach dem Decrepitiren ist das Mineral fleischroth gefärbt, und wird bei stärker und länger fortgesetztem Glühen endlich weifs.

Kein chemisches Reagens, das nicht zugleich das Fluorid zerstört, verändert oder zerstört die blaue Farbe desselben in einer Temperatur unter der Glühhitze.

Quantitative Analyse. — 1000 Grane des sehr fein geriebenen Minerales wurden in einer Retorte eine halbe Stunde lang geglüht.

Das Mittel des Verlustes aus 6 Glühversuchen, die nur in der dritten Zifferstelle differirten, war: 1,140 Tausendtheile. Dieselbe Quantität wurde mit kohlensaurem Kali gekocht, die abfil-

trirte Lauge mit Salpetersäure neutralisirt, und dann mit salpetersaurer Silberauflösung versetzt. Die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, liefs Chlorsilber fallen, das gewaschen, geglüht und gewogen durch metallisches Zink reducirt wurde, da mit dem Chlorsilber immer Kieselsäure etc. niederfällt. Das metallische Silber wog 2,12 Gran und entsprach also 0,694 *Chlor.*

1000 Gran wurden ferner in einer Retorte geglüht, deren Schnabel mit einem kleinen, einfachen Kali- und Saugapparate verbunden war. Nach beendigtem Glühen wurde der weifse Sublimat durch eine aufgelegte Kohle vorwärts in den Hals der Retorte getrieben, und hierauf durch einen spitzigen Grabstichel und etwas dickem Terpentinöl ein Loch dicht über dem Flufsspathpulver in den Bauch der Retorte gebohrt. Nachdem hinreichend Luft durchgesogen war, wurde die Gewichtszunahme des Kaliapparates gleich 1,32 Gran gefunden, was, wenn wir dieselbe als Kohlensäure berechnen, 0,365 Gran Kohlenstoff entspricht. Derjenige Theil des Retortenhalses, der den weifsen Sublimat enthielt, wurde vermittelst einer Feile herausgeschnitten, tarirt, gereinigt, getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust betrug 0,783 Gran, was dem Gewichte des Salmiaks gleich kömmt. — 0,783 Salmiak bestehen jedoch aus: 0,5182 Chlor, 0,2073 Stickstoff, *) 0,0584 Wasserstoff.

Die obige Quantität Chlor würde durch 0,3510 Sauerstoff in chlorige Säure verwandelt werden, wir hätten also in 1000 Theilen des so genannten *Stinkflusses*

---

*) Bei dieser Gelegenheit will ich in Bezug auf Reaction auf freie Salpetersäure bemerken, dafs, wenn man vermittelst der **Runge**'schen Methode, Federkielspäne mit der salpetersäurehaltigen Flüssigkeit benetzt bis zum Siedgrade des Wassers zu erhitzen — keine Reaction mehr erhält, dieselbe sogleich sehr deutlich erscheint, wenn man die mit der Salpetersäurehaltigen Flüssigkeit benetzten und getrockneten Späne mit Aetzammoniak befeuchtet und sie darauf wieder gelinde erhitzt. Es können dadurch die *allerkleinsten* Spuren von freier Salpetersäure entdeckt werden.

0,8692 Cl_2O_3 *)
0,2073 N_2
0,0584 H_8
0,3650 C_4
1,4999.

Das Mineral enthält ausser Spuren von Kieselerde, Thonerde und etwas Eisenoxyd, die wahrscheinlich höchst fein eingesprengt sind, weder Strontian, noch Phosphorsäure. Auch der sibirische *Chlorophan*, den ich jedoch nur in äusserst kleinen Quantitäten bis jetzt erhalten konnte, ist ausser einer ähnlichen organischen Verbindung reines Calciumfluorid.

Stücke unseres Flufsspathes, die sehr lange an der Luft gelegen haben, verlieren oft ganz oder theilweise ihren Geruch, obwohl ich auch, vorzüglich sehr compacte »Stücke« gefunden habe, die noch nach Jahren ihren Geruch beinahe unverändert erhalten hatten.

Auf welche Weise sich die merkwürdige künstlich so schwer zu erzeugende und so leicht zu zersetzende chlorige Säure in der Natur auf Gängen von Flufsspath im Gneifs erzeugt haben möge, das ist eine bis jetzt schwer zu entscheidende Frage. Ist sie zu gleicher Zeit mit dem Calciumfluoride gebildet worden, so hat sie sicher existirt oder ist sie erst später entstanden. Bis jetzt kennen wir noch keine einzige Methode, aus einem einfachen Chloride chlorige Säure zu erzeugen; und es scheint mir wahrscheinlicher anzunehmen, dafs alle bisher vorgefundenen Chlorverbindungen im Mineralreiche *entweder aus der chlorigen oder der Chlorsäure selbst hervorgegangen* seyen. Ein analoger Fall scheint bei Bildung der meisten schwefelsauren etc. Salze stattgefunden zu haben, und das Ganze überhaupt auf ein ziemlich allgemeines Gesetz hin zu deuten, nach welchem das *jetzt Bestehende, schwer Zersetzbare oder Umwandelbare aus höheren zusammengesetzteren und leicht zerstörbaren Combinationen entstanden sey.*

*) Die Existenz der chlorigen Säure in diesem Mineral bedarf jedenfalls einer genaueren Untersuchung. J. L.

Ueber Albumin und dessen Verhalten zu Säuren;

von Dr. *Franz Hruschauer*,
Professor in Grätz.

Die stickstoffhaltigen Hauptbestandtheile des thierischen Körpers sind in neuester Zeit ein Gegenstand der eifrigsten Forschungen geworden, und doch giebt es noch manche Punkte, wozu auch das Verhalten dieser Stoffe zu den Säuren zu rechnen ist, die einer ferneren Untersuchung bedürfen. Herr Professor Liebig hatte die Gewogenheit, mir während meiner Anwesenheit in seinem Laboratorio eine nähere Untersuchung des Albumins, in Betreff seines Verhalten zu den Säuren, zur Ausführung zu überlassen.

Verhalten des Albumin zur Schwefelsäure. — Das schwefelsaure Albumin ist als eine bestehende chemische Verbindung bis jetzt noch anerkannt, zugleich aber angegeben (Berzelius Lehrbuch der Chemie IX. Band, Seite 38) dafs, wenn man das schwefelsaure Albumin hinreichend lang mit Wasser wäscht, die Säure gröfstentheils ausgezogen werden kann. *Es ist somit das* Bestehen dieser chemischen Verbindung problematisch. Noch mehr wird man in dieser letzteren Annahme durch die Erscheinungen selbst bestärkt, welche, bei Behandlung des Eiweifses von Hühnern und des Blutwassers mit Schwefelsäure, von verschiedenen Concentrations-Graden sich darbieten. Wird nämlich Eiweifs von Hühnern mit wenig reinem Wasser vermischt, und hierauf unter fortwährendem Umrühren, verdünnte Schwefelsäure in geringer Menge zugesetzt, so scheidet sich, wie bekannt, die, das Eiweifs einschliefsende Tela cellulosa ab, welche durch Filtriren getrennt, eine vollkommen klare Lösung des Eiweifses im Wasser zurückläfst. Versetzt man diese Lösung in kleinen Quantitäten mit Schwefelsäure von verschiedener Con-

centration, so bemerkt man, dafs Schwefelsäurehydrat (SO_3 + Aq.) sogleich eine Ausscheidung in Gestalt einer weifsen flockigen Masse hervorbringt. Sowie aber das Eiweifs mit einer gröfsern Menge (2 Volumen) Wasser vermischt wird, so entsteht bei Zusatz von Säure, die man mit 4 Volumen Wasser verdünnt hat, und die bereits vollständig erkaltet ist, erst nach längerer Zeit ein weifser flockiger Niederschlag; hierdurch wird es wahrscheinlich, dafs die Schwefelsäure nur dazu diene um theils durch die, in der wasserhaltigen Flüssigkeit, bei der Vermischung entstehende Erwärmung, oder durch eine Wasserentziehung die Gerinnung herbeizuführen und dafs die in diesem Coagulo enthaltene Schwefelsäure keineswegs eine chemische Verbindung mit dem Albumin eingegangen habe. Um hierüber Gewifsheit zu erhalten, wurde eine gröfsere Menge Eiweifs von Hühnern mit Wasser verdünnt, und nachdem auf die oben angegebene Weise die Tela cellulosa abgeschieden war, die klare Flüssigkeit in einem Cylinderglase mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse vermischt, und so nach längerem Stehenlassen zum Gerinnen gebracht. Die erhaltene weifse flockige Masse, welche sich in der Ruhe vollständig aus der Flüssigkeit absetzte, wurde nun anhaltend mit destillirtem Wasser ausgesüsst, und die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit jedesmal mit der Pipette abgezogen. Die saure Reaction der Aussüsswässer verminderte sich allmälig, auch liefsen dieselben auf einem Platinbleche sehr wenig Rückstand. Nach sechs Wochen endlich, nachdem täglich 2mal das Wasser über dem Niederschlag erneuert worden war, zeigte dieses weiter keine Spur von Säure, und liefs auch beim Verdunsten keinen Rückstand auf dem Platinbleche zurück. Der vollkommen weifse Niederschlag wurde nun vorerst mit Alkohol und hierauf mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur so lange behandelt, bis diese nichts mehr aus demselben aufnahmen; der Rückstand bei 100° getrocknet, lieferte eine gelbliche, harte, etwas durchschei-

nende Masse, die sehr zähe, und schwer zu pulvern war, gepulvert und bei 130° getrocknet, eine strohgelbe Farbe annahm.

Im Blutwasser, welches zum Behufe der Ausscheidung des Eiweifsstoffes mit Schwefelsäure vermischt wurde, konnte eine schnelle Ausscheidung nur dann erzielt werden, wenn die Säure im concentrirtem Zustande oder nur mit sehr wenig Wasser verdünnt, zugemischt ward. Verdünnte Säure brachte auch beim längeren Stehen keine Ausscheidung hervor, wahrscheinlich, weil im Blutwasser der Eiweifsstoff in einer reichlicheren Menge wässriger Flüssigkeit gelöst ist; was die oben angedeutete Wirkungsweise der Schwefelsäure auf die Lösungen des Eiweifses noch mehr zu betätigen scheint.

Das mittelst verdünnter Schwefelsäure aus wässrigem Eiweifse von Hühnern gefällte, und auf die oben angegebene Weise mit Wasser, Alkohol und Aether behandelte Coagulum wurde nun vorerst mit Reagentien auf seinen Gehalt an Schwefelsäure untersucht. Eine kleine Menge wurde mit einer wässrigen Lösung von Aetzkali in einer Porcellanschale übergossen und zur Trockene abgeraucht, hierauf wohl bedeckt so lange erhitzt, bis alles in eine graue Masse verwandelt war, diese mit sehr verdünnter Salzsäure übergossen und die Flüssigkeit mit Chlorbaryum geprüft; die sich hierbei zeigende weifse Trübung war in Salpetersäure löslich. Aufser dieser von Fromherz und Gugert angegebenen Prüfungs-Methode wurde noch folgende Untersuchungsweise eingeleitet: Etwas des zu untersuchenden Stoffes wurde durch Kochen in verdünnter Aetzkalilauge aufgelöst; die filtrirte Lösung mit Chlorbaryum versetzt; es entstand gleichfalls eine weifse Trübung, die aber in Salpetersäure löslich war. Ein schwaches Opalisiren der Flüssigkeit, welches auch nach Zusatz von überschüssiger Salpetersäure bleibt, und von einer Spur eines in selber unlöslichen weifsen Pulvers herrührt, findet in den schwefelsauren Salzen (Gyps,) welche das Eiweifs enthält, seine Erklärung. (Nach Mulder

beträgt der Schwefelgehalt dieses Gypses 0,08 des gesammten Schwefelgehaltes des Eiweifses. (Bulletin des sciences physiques et naturelles en Néerlande Ann. 1838 p. 105).

Wurde das, zu dieser Untersuchung dargestellte Albumin mit destillirtem Wasser ausgekocht, so zeigt dieses keine Spur von saurer Reaction; legt man aber das noch feuchte Albumin auf blaues Lackmuspapier, so wird dieses deutlich geröthet. Es findet also in dieser Beziehung beim Albumin ein ähnliches Verhalten, wie beim Casein statt (siehe diese Annal. Band XLIII. Seite 261) womit auch die von Bird gemachte Erfahrung übereinstimmt, dafs kohlensaure Alkalien mehr als andere Salze vom Albumin aufzulösen, im Stande sind, und dafs kohlensaures Natron zu Blutwasser gemischt, und damit gekocht, sobald das Kochen beginnt, kohlensaures Gas liefert, welches durch das Albumin ausgetrieben wird. (Berzelius Lehrbuch der Chemie Band IX Seite 42.) Es verhält sich hier offenbar das Albumin ähnlich einer Säure.

Um zur Gewifsheit zu gelangen, ob die untersuchte Substanz wirklich Albumin im unveränderten Zustande sey, wurde sie der Elementar-Analyse unterworfen.

I. 0,2885 bei 130° getrocknet, gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, CO_2 0,570 — Aq. 0,201.

II. 0,2570 Substanz; aq. — 0,1701, CO_2 — 0,5108.

III. 0,3100 Substanz; aq. — 0,2166; CO_2 — 6154.

Nach der von Will und Varentrapp angegebenen Methode gaben 0,321 Substanz 0,749 Platinsalmiak, was 15,830 Procent Stückstoff entspricht.

0,842 Substanz gaben beim Verbrennen 0,0155 Asche, das ist 1,85 Procent.

Stellen wir diese Analysen zusammen, so ergiebt sich folgendes:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	54,3	—	54,67	—	54,58
Wasserstoff	7,72	—	7,35	—	7,74
Stickstoff	15,83	—	15,83	—	15,83
Sauerstoff, Schwefel, Phosphor	22,42	—	—	—	—
	100,00.		100,00.		

Die untersuchte Substanz ist somit Albumin.

Einwirkung der Salpetersäure und der Salzsäure auf die wässrigen Lösungen des Eiweifses.

Durch die erstere Säure entsteht gleichfalls in den wässrigen Lösungen des Eiweifses ein weifser Niederschlag, der, sowie er öfter mit Wasser gewaschen wird, eine kleisterartige Beschaffenheit annimmt, sich sodann nicht mehr vollständig absetzt, und in nicht geringer Menge in Wasser auflöslich ist, aus der klaren Lösung aber durch überschüssige Salpetersäure in gelblichen Flocken neuerdings gefällt wird, die bei längerer Berührung mit der Säure vollkommen gelb werden. Ein Farbewechsel, welchen auch der beim ersten Fällen entstehende Niederschlag bei längerer Berührung mit Salpetersäure darbietet. In Essigsäure ist das aus einer wässrigen Lösung mit Salpetersäure ausgeschiedene, vollkommen löslich. Enthält das über demselben stehende Wasser nur wenig Salpetersäure, so tritt nach kurzer Zeit eine Zersetzung unter Schimmelbildung ein.

Wird Eiweifs mit 2 Theilen Wasser vermischt, und hierauf mit mäfsig verdünnter Salzsäure gefällt, so bildet sich ein weifser Niederschlag, dieser ist bei wiederholtem Aussüssen in Wasser vollständig löslich — nach wenigen Tagen zeigen sich in dem über dem Niederschlage stehenden sauren Wasser, Spuren von Zersetzung.

Es ist somit kein Zweifel, dafs durch Salpetersäure und Salzsäure das Albumin in ganz andere Körper umgestaltet wird, und dafs die Einwirkung dieser Säuren, von jener der Schwefelsäure ganz verschieden ist.

Ausgegeben am 6ten Juli 1843.







